

SUR L'ACTION MODÉRÉE DE RÉDUCTEURS
FAIBLES SUR LES DÉRIVÉS NITRÉS DE LA
DIMÉTHYLANILINE

THÈSE
PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PAR
EMILE A. FOURNEAUX
DE PRAGUE.

BÂLE
IMPRIMERIE EMILE BIRKHÄUSER
1892

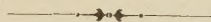
SUR L'ACTION MODÉRÉE DE RÉDUCTEURS
FAIBLES SUR LES DÉRIVÉS NITRÉS DE LA
DIMÉTHYLANILINE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PAR
EMILE A. FOURNEAUX
DE PRAGUE.

BÂLE
IMPRIMERIE EMILE BIRKHÄUSER
1892.

A MES CHERS PARENTS.



TÉMOIGNAGE D'AFFECTION ET DE PROFONDE RECONNAISSANCE.

Le travail qui suit fut exécuté dans le courant de l'année 1890—1891 au laboratoire de l'Ecole de Chimie de Mulhouse (Alsace) sous la direction de mon cher et vénéré maître, Monsieur le Professeur Dr. E. Nœlting, directeur de l'école, qui, pendant toute la durée de ce travail, m'a secondé de ses précieux conseils.

Qu'il me soit permis de lui en exprimer ici ma profonde reconnaissance ainsi que mes remerciements les plus sincères pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de me porter.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE SUR L'ACTION MODÉRÉE DE RÉDUCTEURS FAIBLES SUR LES DÉRIVÉS NITRÉS DE LA DIMÉTHYLANILINE.

La diméthylaniline a été depuis 1850, époque où elle fut découverte par *Hofmann* (Ann: 74, 751) et *Lauth* (Bl. 7, 448) l'objet de très nombreuses recherches dont quelques-unes amenèrent des découvertes extrêmement importantes qui ont fait de la diméthylaniline une des matières premières les plus précieuses de l'industrie des matières colorantes.

Je n'ai qu'à rappeler entre autres la découverte du violet méthyle (*Lauth et Kopp*, 1861, *Hofmann* 1863), celle du vert malachite (*O. Fischer* 1877 et *O. Dæbner*, 1878), celle du méthylorange (*Roussin* 1875); d'un autre côté celle de la nitrosodiméthylaniline (*A. Bayer et Caro* 1874) qui par suite de la grande facilité avec laquelle ce corps réagit, engagea à une nouvelle série de recherches auxquelles nous devons le bleu méthylène (*Caro* 1876), le rouge et le violet neutres (*Witt* 1879), les colorants de *Meldola* (1879), la gallocyanine (*H. Kæchlin* 1881), l'indophénol (*H. Kæchlin et Witt* 1881), la muscarine (*Annaheim* 1885), etc.

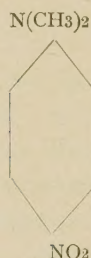
Il serait permis de supposer qu'une substance possédant un aussi grand intérêt tant scientifique que pratique ait été étudié sous tous les points de vue et l'on est tout étonné de ne guère trouver d'indications dans la littérature sur une réaction relativement très simple rentrant dans ce même ordre d'idées: l'action modérée d'agents réducteurs faibles sur les dérivés nitrés de la diméthylaniline.

Le seul travail qui ait été fait dans ce sens ne porte pas sur les nitrodiméthylanilines, mais bien sur la nitrosodiméthylaniline. Il est dû à *Schraube* (Ber. VII (1875) 619) qui par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline prépara la paraazoxydiméthylaniline.

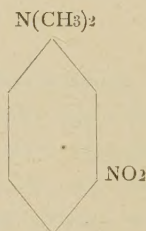
Et cependant on était en droit d'attendre de ces réactions toute une série de corps ne manquant pas d'intérêt.

Il y avait là une lacune intéressante à combler; c'est dans ce but qu'a été entrepris le présent travail.

Les deux nitrodiméthylanilines



Paranitrodiméthylaniline



Métanitrodiméthylaniline

sont connues depuis longtemps.

Weber (Ber. X (1877), 761) a été le premier à nitrer la diméthylaniline.

Il a travaillé en solution acétique et a obtenu le dérivé paranitré à côté de « un peu de cristaux rouges » dont il ne poursuivit pas l'étude: le dérivé métanitré.

En réduisant son dérivé nitré, il obtint la diméthylparaphénylènediamine, dont il constata l'identité en la transformant en paraphénylènediamine.

Mais la paranitrodiméthylaniline était déjà connue à l'époque, car *Schraube* (Ber. VIII (1875), 620) l'avait déjà obtenue en oxydant la nitrosodiméthylaniline par le ferricyanure ou le permanganate de potassium.

Les données des deux auteurs ne concordaient pas entièrement.

D'après *Weber*, la paranitrodiméthylaniline devait fondre à 163° et ne pas donner de sels; *Schraube* indiquait comme

point de fusion 169°, et mentionnait un chlorhydrate cristallisé obtenu avec son dérivé nitré.

Wurster (Ber. XII (1879), 528) entreprit de vérifier ces données ; il constata l'identité des deux produits et confirma les données de Weber.

Au cours d'une étude sur la nitration des amines, *Nœlting* et *Collin* (Ber. XVII (1884) 268) trouvèrent un mode de préparation plus pratique des nitrodiméthylanilines.

Ils nitrèrent la diméthylaniline en solution dans vingt parties d'acide sulfurique.

Ils n'avaient travaillé que sur de petites quantités et sans vérifier le rendement ; comme d'autre part toutes les données existant alors sur les nitrodiméthylanilines s'accordaient pour établir que ces corps sont insolubles dans les acides, ils ne pensèrent pas à étudier les eaux-mères acides de la nitration dans lesquelles se trouvait la métanitrodiméthylaniline.

Plus tard *Michler et Walder* (Ber. XIV (1881), 2176) obtinrent le même corps à côté d'acide nitrodiméthylaniline-sulfonique en traitant le sel de chaux de l'acide diméthylanilinesulfonique par du nitrite du sodium. *Leymann* (Ber. XV (1882), 1234) l'obtint en chauffant le paranitrochlorbenzol avec une solution alcoolique de triméthylamine en tube scellé.

Ce fut *Groll*, (Ber. XIX (1886) 198), qui en répétant le travail de Nœlting et Collin en vue d'une application industrielle trouva la métanitrodiméthylaniline dans les eaux-mères acides dont il avait séparé la paranitrodiméthylaniline.

Il avait neutralisé ces eaux-mères parce qu'il avait été frappé du faible rendement en paranitrodiméthylaniline qu'il obtenait d'après ce procédé.

Il réduisit la métanitrodiméthylaniline par le fer et l'acide chlorhydrique à l'état de diméthylmétaphénylènediamine.

Enfin *Stædel et Bauer* (Ber. XIX (1886) 1944) obtinrent la métanitrodiméthylaniline en chauffant le bromhydrate de métanitriline avec de l'alcool méthylique à 100° en tube scellé.

Pour préparer les nitrodiméthylanilines j'ai suivi les indications de *Groll* que je ne puis que confirmer en tous points.

2 K 000 de diméthylaniline furent dissous dans

40 K 000 d'acide sulfurique à 66° Bé,

et additionnés peu à peu d'un mélange de

1 K 930 d'acide nitrique à 38° Bé et de

0 K 600 d'acide sulfurique à 66° Bé,

en ayant soin de maintenir la température au-dessous de + 5°.

Après avoir laissé digérer pendant une nuit, j'ai versé le tout dans un mélange de 50 l. d'eau et de 50 K de glace.

J'ai alors neutralisé avec de la soude caustique jusqu'à ce qu'il commence à se précipiter des cristaux rouges de métanitrodiméthylaniline, puis j'ai séparé le dérivé paranitré des eaux-mères par filtration.

Ceci fait, j'ai continué à neutraliser pour précipiter la métanitrodiméthylaniline qui fut filtrée à son tour.

Les eaux-mères restant après cette précipitation étaient encore fortement colorées.

Elles furent distillées à la vapeur d'eau surchauffée pour voir à quoi tenait cette coloration. Le produit de distillation fut extrait par du toluène, et la solution toluénique secouée avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré.

En précipitant la solution acide ainsi préparée par de l'ammoniaque j'ai obtenu un précipité de métanitrodiméthylaniline et des gouttes huileuses de diméthylaniline non attaquée.

Après le traitement à l'acide la solution toluénique fut évaporée presque à siccité; elle abandonna des cristaux de paranitrodiméthylaniline et des traces d'une huile jaune, peut-être le dérivé orthonitré, — la quantité obtenue était trop faible pour me permettre d'en continuer l'étude.

Il est remarquable que la paranitrodiméthylaniline se retrouve même dans les dernières eaux-mères neutres et saturées de sulfate de sodium.

Cela tient à ce qu'elle est sensiblement soluble dans l'eau, surtout dans de l'eau chaude et acidulée, dont elle peut être recristallisée.

La métanitrodiméthylaniline étant beaucoup plus facilement soluble dans l'alcool que le dérivé paranitré, elle peut être facilement purifiée par cristallisation de ce dissolvant.

La paranitrodiméthylaniline a par contre de grandes tendances à retenir des traces du dérivé métanitré dont il faut extrêmement peu pour en abaisser sensiblement le point de fusion.

Comment l'en débarrasser ?

Nous avons vu lors de la précipitation des nitrodiméthylanilines qu'elles se comportent différemment vis-à-vis des acides.

Elles se dissolvent toutes les deux dans de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique concentrés, mais quand on dilue la solution, le dérivé paranitré se précipite tandis que le chlorhydrate ou le sulfate de la métanitrodiméthylaniline restent dissous.

On pourrait croire qu'en se basant sur cette particularité il serait facile de purifier la paranitrodiméthylaniline et de lui enlever les dernières traces de dérivé métanitré, mais il n'en est rien.

J'ai déjà fait remarquer que le dérivé paranitré ne se précipite pas quantitativement; j'ai pu de plus constater qu'il entraîne toujours des traces de métanitrodiméthylaniline en se précipitant, même quand on répète plusieurs fois la dissolution et la précipitation; l'avantage de ce procédé de purification est donc illusoire.

Le meilleur procédé pour obtenir de la paranitrodiméthylaniline entièrement pure consiste, à mon avis, à soumettre avant tout le corps brut à des cristallisations fractionnées de l'alcool, puis à extraire le produit ainsi obtenu par de la li-groïne qui lui enlève le dérivé métanitré.

Les propriétés des deux nitrodiméthylanilines étant fort bien décrites, je puis m'abstenir d'en parler; je me contenterai de mentionner quelques sels de la métanitrodiméthylaniline sur lesquels je n'ai trouvé aucune indication dans la littérature.

Chlorhydrate $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$

En additionnant une solution alcoolique de métanitrodiméthylaniline d'acide chlorhydrique concentré d'abord, d'éther

ensuite, on obtient de fines aiguilles incolores du chlorhydrate de cette base très solubles dans l'eau et dans l'alcool dilué, un peu solubles dans l'alcool absolu.

Ce sel est instable: il est scindé par l'eau, donc la mé-tanitrodiméthylaniline n'est soluble que dans un assez fort excès d'acide chlorhydrique, et il se décompose même déjà en partie dans l'exsiccateur à vide.

C'est à ce fait qu'il faut attribuer l'écart assez fort entre le chiffre trouvé à l'analyse et la théorie.

J'ai analysé ce sel, et par la suite tous ceux pour lesquels il n'y a pas de données montrant que l'analyse a été faite par poids, en en décomposant une quantité pesée par un excès mesuré de soude caustique normale, en séparant la base précipitée par filtration et en titrant par de l'acide normal l'excès d'alcali restant dans les eaux-mères.

	Trouvé	Calculé pour $C_9 H_{10} N_2 O_2 \cdot HCl$
Cl	16,38 %	17,53 %

Sulfate, $C_9 H_{10} N_2 O_2 \cdot H_2 SO_4$

Obtenu d'une façon toute analogue à celle d'après laquelle on prépare le chlorhydrate.

Paillettes incolores montrant sous le microscope la forme de rhombes.

Très soluble dans l'eau qui ne décompose ce sel que quand elle se trouve en grand excès. Peu soluble dans l'alcool. L'analyse démontre que ce sel est un sulfate acide.

	Trouvé	Calculé pour $C_9 H_{10} N_2 O_2 \cdot H_2 SO_4$
$H_2 SO_4$	37,43 %	37,12 %

Tandis que les bases simples, telles que les toluidines et surtout l'aniline, ne donnent des sels acides qu'en présence d'un très fort excès d'acide, — et encore ces sels ne sont pas stables, car il suffit de les recristalliser pour qu'ils se scindent en sel neutre et en acide libre, (*Wellington et Tollens*, (Ber. XVIII (1885) 3311), il est remarquable que la mé-tanitrodiméthylaniline ainsi que la métaazo- et la métaazoxydiméthyl-

aniline donnent de préférence des sulfates acides qui se distinguent des chlorhydrates neutres par leur stabilité relativement bien plus grande.

Ils se dissolvent dans l'eau sans décomposition, tandis que ceux-ci ne sont stables qu'en présence d'un fort excès d'acide.

La métaazoxy- et la métaazodiméthylaniline donnent aussi des oxalates acides jouissant des mêmes propriétés, la métanitrodiméthylaniline paraît être une base trop peu énergique pour donner un oxalate, car je n'ai pu l'obtenir d'aucune façon

Ces bases partagent cette particularité avec la nitrosodiméthylaniline (*voir Schraube*, Ber. VIII, (1875) 676) et d'autres bases contenant des radicaux fortement acides.

Ferrocyanure.

Paillettes jaune-pâle, paraissant presque rectangulaires sous le microscope; passablement soluble dans l'alcool, ce qui en rend la séparation de l'excès d'acide ferrocyanhydrique très difficile, de sorte que j'ai dû renoncer à analyser ce sel.

Picrate, $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

En ajoutant à une solution alcoolique concentrée de métanitrodiméthylaniline une solution alcoolique également concentrée d'acide picrique, on obtient un précipité jaune verdâtre du picrate de la base.

Ce précipité se compose d'aiguilles microscopiques assez solubles dans l'alcool chaud et en cristallisant par le refroidissement.

1 gr 300 de ce picrate donne 0 gr 8081 de picrate d'ammonium.

Trouvé	Calculé pour $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
$C_6H_2(NO_2)_3OH$ 57,62 %	57,97 %

RÉDUCTION

DE LA

MÉTANITRODIMÉTHYLANILINE.

La métanitrodiméthylaniline réduite par le fer et l'acide chlorhydrique (*Groll*, Ber. XIX (1886), 198) donne de la diméthylmétaphénylènediamine.

Les réducteurs faibles agissent tout autrement:

Par action de la *potasse alcoolique* on obtient un mélange de *métaazoxydiméthylaniline* et de *métaazodiméthylaniline*.

La *poudre de zinc en solution alcoolique alcaline* donne soit le même mélange, soit de la *métahydrazodiméthylaniline*.

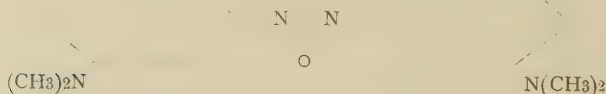
L'*amalgame de sodium* agit de même.

Le *méthylate de sodium*, sans action en solution diluée, réduit nettement et quantitativement en *métaazoxydiméthylaniline* quand on travaille en solution extrêmement concentrée.

En traitant la *métaazodiméthylaniline* par le sel d'*étain* ou la *métahydrazodiméthylaniline* par de l'*acide*, on obtient une *tetraméthylamidobenzidine* isomère avec celle obtenue par *Michler* (Ber. XIV (1881) 2164, XVII (1884) 118) et par *Pergcr et Uizer* (Mittheilungen des technologischen Gewerbemuseums, — Wien 1890, 118), à côté d'une autre base isomère et de diméthylmétaphénylènediamine.

Je vais par la suite décrire ces corps en détail.

Métaazoxydiméthylaniline.



La métaazoxydiméthylaniline se forme facilement à côté de métaazodiméthylaniline chaque fois que l'on traite de la métanitrodiméthylaniline par des réducteurs faibles.

La difficulté est de l'obtenir pure.

Il n'est en effet pas facile de la séparer de la métazodiméthylaniline; car les deux corps et leurs sels ont des propriétés très semblables.

Il est vrai que la métaazoxydiméthylaniline est un peu plus soluble dans l'alcool que la métaazodiméthylaniline; que son chlorhydrate et surtout son sulfate sont extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool dilué, tandis que ceux du dérivé azoïque le sont moins et cristallisent bien, mais les méthodes de séparation que l'on pourrait établir sur ces différences de propriétés seraient assez longues et ne donneraient aucune garantie pour la pureté du produit.

J'ai préféré chercher un procédé par lequel on obtienne de la métaazoxydiméthylaniline aussi exempte que possible de métaazodiméthylaniline.

Le méthylate de sodium paraissait tout indiqué, mais dans la dilution ordinairement employée en pareil cas il ne produit aucune action; en tube scellé il donne bien de la métaazoxydiméthylaniline mais à côté de métaazodiméthylaniline, de plus le procédé n'est pas commode pour préparer de plus grandes quantités de ce produit.

L'amalgame de sodium employé en différentes proportions ne donne pas non plus de résultat satisfaisant. Quand on en prend trop peu, il laisse de la métanitrodiméthylaniline inattaquée. Dans tous les autres cas, il donne des mélanges d'azo- et d'azoxydiméthylaniline. Je n'ai pas réussi à trouver un moyen terme. Après de nombreux essais, j'eus de nouveau recours au méthylate de sodium, mais cette fois en solution extrêmement concentrée; ce moyen réussit parfaitement.

En travaillant dans les conditions indiquées plus bas, on obtient avec un rendement presque théorique de la métaazoxydiméthylaniline immédiatement pure.

Voici comment j'opère :

20 gr de métanitrodiméthylaniline sont chauffés avec une solution de

4 gr de sodium, dans

50 gr d'alcool méthylique à 100° d'abord, puis à 125°, pour chasser l'excès d'alcool jusqu'à ce que le tout forme une masse épaisse, pâteuse, homogène.

On continue alors à chauffer au bain-marie pendant une heure à peu près, en ayant soin de remuer la masse et de la maintenir à l'état pâteux.

Si elle se dessèche il faut y rajouter un peu d'alcool méthylique.

Cette opération exige un petit appareil spécial, car il faut chauffer à l'abri de l'humidité qui décomposerait le méthylate, et pouvoir cependant remuer la masse.

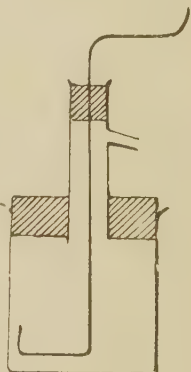
J'ai pris pour cela un becher en porcelaine à parois bien droites, je l'ai fermé avec un bouchon à travers lequel passe un tube en T qui doit permettre aux vapeurs de se dégager. L'orifice supérieure de ce tube est fermé par un second bouchon à travers lequel passe un agitateur recourbé dans le bas et muni en haut d'une manivelle. Il est bon d'induire de vaseline la partie de l'agitateur qui passe à travers le bouchon, afin de diminuer la friction.

L'opération terminée, on traite la masse par de l'eau.

La métaazoxydiméthylaniline séparée est filtrée, lavée et recristallisée de l'alcool et de la benzine ou de la ligroïne.

Elle forme de gros cristaux rouge-orangé fondant à 88—89°.

La métaazoxydiméthylaniline est assez soluble dans l'alcool et dans la benzine, moins dans la ligroïne, insoluble dans l'eau; elle distille, bien que difficilement, avec la vapeur d'eau et se dissout dans les acides en donnant des sels incolores.



0 gr 1678 de substance donnèrent 29,8 cc N à 744 mm de pression barométrique et 18°.

0 gr 1944 de substance donnèrent 0,4835 de CO₂ et 0 gr 1236 de H₂O.

Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O
C 67,78 %	67,60 %
H 7,08 %	7,04 %
N 20,07 %	19,71 %

Le chlorhydrate C₁₆ H₂₀ N₄ O. 2 H Cl

se prépare le mieux en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique à une solution alcoolique de la base.

Par l'addition d'éther à cette solution, il se sépare sous forme de fines aiguilles blanches groupées en touffes.

Ce sel est partiellement décomposé par l'eau en excès; en présence d'un excès d'acide, il y est très soluble; il est assez soluble dans l'alcool, même absolu.

Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O · 2 H Cl
Cl 19,95 %	19,88 %

Chloroplatinate C₁₆ H₂₀ N₄ O · 2 H Cl · Pt Cl₄

En ajoutant à une solution acide du chlorhydrate de la base une solution de chlorure de platine, on obtient un précipité jaune cristallin du chloroplatinate, qui est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

1 gr 0828 de ce chloroplatinate donnèrent 0 gr 3043 de Pt.

Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₀ N ₄ · 2 H Cl · Pt Cl ₄
Pt 28,10 %	28,02 %

Le sulfate C₁₆ H₂₀ N₄ O · 2 H₂ SO₄

précipité par l'éther d'une solution alcoolique de la base additionnée d'un excès d'acide sulfurique, forme des aiguilles incolores extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool dilué, peu dans l'alcool absolu.

Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O · 2 H ₂ SO ₄
I II	40,83 %
H ₂ SO ₄ 41,02 40,90 %	

L'oxalate $C_{16} H_{20} N_4 O \cdot 2 C_2 H_2 O_4$

se prépare en dissolvant à chaud la base dans un excès d'acide oxalique en solution aqueuse.

Par le refroidissement, il cristallise en petites aiguilles jaune-pâle. Soluble dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide, presque insoluble dans l'alcool.

L'eau en excès le décompose partiellement, mais moins facilement que le chlorhydrate.

Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 O \cdot 2 C_2 H_2 O_4$
$C_2 H_2 O_4$ 38,52%	38,79%

Le picrate $C_{16} H_{20} N_4 O \cdot 2 C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$

obtenu en précipitant une solution alcoolique de la base par une solution alcoolique d'acide picrique, est très caractéristique pour la métaazoxydiméthylaniline.

Il cristallise en pyramides pointues microscopiques, striées dans le sens de la base, très brillantes et colorées en rouge vif.

Un peu soluble dans l'alcool bouillant, peu dans l'eau.

1 gr 2750 de picrate donnèrent 0 gr 8471 de $C_6 H_2 (NO_2)_3 O \cdot NH_4$.

Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 O \cdot 2 C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$
$C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$ 61,85%	61,72%

Le ferrocyanure $C_{16} H_{20} N_4 O \cdot H_4 Fe Cy_6$

est précipité d'une solution alcoolique de la base par une solution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique préparé d'après *Liebig* (Ann. Chem. Pharm. 65,224) sous forme de petites aiguilles jaune pâle presque insolubles dans l'eau et dans l'alcool. 0 gr 7055 de sel donnèrent par calcination 0 gr 1100 de $Fe_2 O_3$.

Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 O \cdot H_4 Fe Cy_6$
$Fe_2 O_3$ 15,59%	16%

MÉTHYLATION

DE LA

MÉTAAZOXYANILINE.

Pour constater l'identité de la métaazoxydiméthylaniline j'ai essayé de la préparer par méthylation de la métaazoxyaniline.

On ne trouve dans la littérature aucune indication sur la métaazoxyaniline.

Messieurs *Rosenstiehl* et *Nelting* ayant préparé la métaazoxyaniline en répétant le travail de *Haarhaus* (Ann. 135, 164) m'ont gracieusement autorisé à prendre connaissance de leur mémoire encore inédit sur ce sujet.

Il résulte de leur travail que l'hydrazoaniline de *Haarhaus* n'est rien d'autre que de l'azoxyaniline dont ils ont établi l'identité en la transposant en deux oxyazoanilines isomères par l'action de l'acide sulfurique chaud et concentré, puis encore en la transformant en bibromazoxybenzol d'après le procédé de *Sandmeyer*.

Le bibromazoxybenzol obtenu était en tous points identique avec celui préparé par *Gabriel* (Ber. IX. (1876) 1405).

J'ai pu d'après leurs indications préparer rapidement et facilement de la métaazoxyaniline de la façon suivante :

50 Gr de métanitraniline brute sont dissous dans

1 L. d'eau; la solution bouillante est filtrée pour la séparer des impuretés de la métanitraniline et additionnée peu à peu de

50 Gr de poudre de zinc et de

300 cc de soude caustique à 38° Bé.

On fait encore bouillir pendant près de deux heures, après avoir terminé l'addition de ces ingrédients.

On s'aperçoit que la réaction tire à sa fin quand les vapeurs qui se dégagent de la chaudière ne sentent plus la mé-tanitriline et que la solution, de jaune qu'elle était, devient presque incolore.

On laisse refroidir, on filtre et l'on extrait le précipité contenant de l'azoxyaniline, de l'oxyde de zinc et l'excès de poudre de zinc par de l'alcool bouillant.

La métaazoxyaniline se sépare de la solution alcoolique sous forme de belles aiguilles jaunes fusibles à 150° .

On peut procéder de deux façons pour la méthyler:

1^o chauffer son bromhydrate avec de l'alcool méthylique à 100° en tube scellé,

2^o chauffer la base avec de l'iode de méthyle à 100° en tube scellé.

Bromhydrate de la métaazoxyaniline $C_{12}H_{10}N_4O.2HBr$.

On dissout la base dans un excès d'acide bromhydrique concentré, puis on précipite par de l'alcool et de l'éther.

Aiguilles blanches très solubles dans l'eau, moins dans l'alcool.

0 Gr 8042 de sel donnent 0 Gr 7801 de Ag Br.

Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{10}N_4O.2HBr$
Br 41,30%	41,41%

Méthylation au moyen du bromhydrate.

On chauffe le bromhydrate de la métaazoxyaniline avec un peu plus que la quantité théorique d'alcool méthylique en tube scellé à 100° pendant plusieurs heures.

Le produit de la réaction est repris par de l'eau et la solution rendue alcaline par addition d'ammoniaque.

On obtient ainsi un précipité rouge-orangé qui, lavé et recristallisé de l'alcool montre toutes les propriétés de la métaazoxydiméthylaniline obtenue par réduction de la mé-tanitro-diméthylaniline.

Les eaux-mères contiennent un peu de bromométhylate de la métaazoxydiméthylaniline que l'on peut séparer par cristallisation du bromhydrate d'ammonium formé lors de la précipitation de la base.

Méthylation au moyen de l'iode de méthyle.

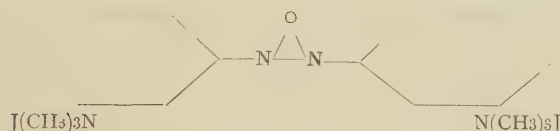
- 2 Gr. de métaazoxyaniline,
6 » d'iode de méthyle,
1 » de carbonate de sodium et
20 » d'alcool méthylique

sont chauffés pendant quatre heures en tube scellé à 100°.

En vase ouvert la réaction ne se fait qu'incomplètement.

Après refroidissement, le tube est rempli de petits cristaux jaunes qui, séparés des eaux-mères, traités par une solution d'acide sulfureux pour enlever l'excès d'iode et recristallisés de l'eau bouillante constituent le

Jodométhylate de métaazoxydiméthylaniline.



Petits cristaux presque incolores, peu solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, la benzine etc.

Il se dépose de solutions diluées sous formes d'aiguilles groupées en mamelons ou en éventails.

Fond vers 190° en se décomposant.

Traité par de l'oxyde d'argent fraîchement précipité, il se transforme rapidement et quantitativement en la base ammonium correspondante.

1 Gr 5555 de jodométhylate donnent 1 Gr 2800 de Ag J

2 » 3880 » jodométhylate » 2 Gr 0599 » Ag J

Trouvé

Calculé pour $C_{16}H_{20}N_4O (CH_3J)_2$

I

II

44,71%

J 44,47 44,39%

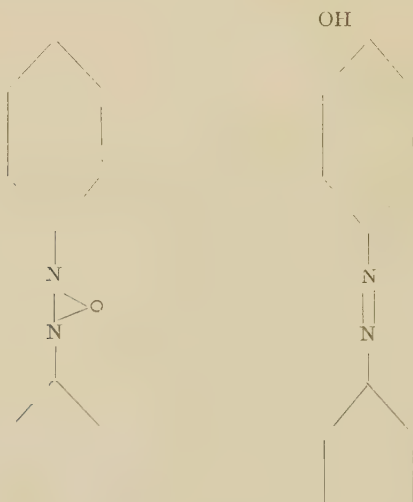
La base ammonium est très instable, il suffit d'en évaporer plusieurs fois la solution à sec au bain-marie pour qu'elle se décompose en métaazoxydiméthylaniline et en alcool méthylique.

En chauffant de la métaazoxydiméthylaniline avec un excès d'iode de méthyle en tube scellé, on obtient un jodométhylate tout à fait identique à celui que je viens de décrire.

Ces essais établissent nettement la constitution tant de ma métaazoxydiméthylaniline que de la métaazoxyaniline de Rosenstiehl et Nœlting.

Transposition de la métaazoxydiméthylaniline par l'acide sulfurique concentré.

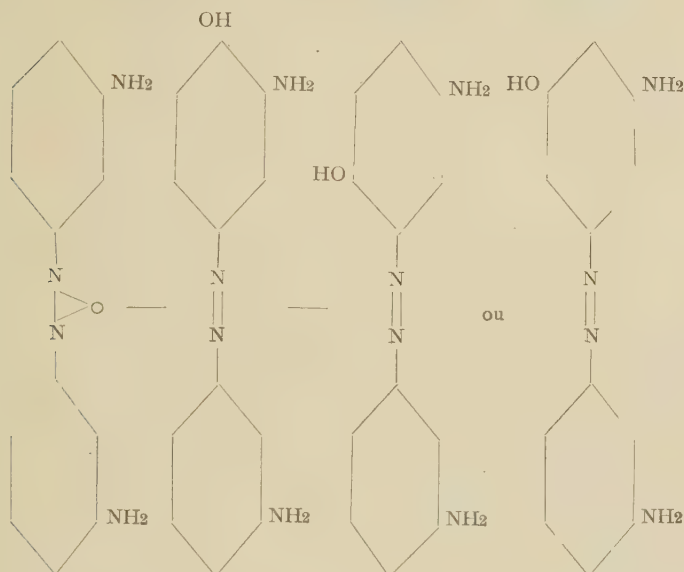
Wallach a démontré, en collaboration avec Belli et avec Kiepenheuer (Ber. XIII (1880) 525; Ber. XIV (1881) 2617) que l'azoxybenzol se transforme en son isomère, l'oxyazobenzol quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré.



Azoxybenzol

Oxyazobenzol

Rosenstiehl et Nœlting, en appliquant cette réaction à la métaazoxyaniline (voir celle-ci) obtinrent deux oxyazoanilines.



Métaazoxyaniline Oxyazoaniline α et Oxyazoaniline β (constitution douteuse)

Il était intéressant de savoir comment se comporterait la métaazoxydiméthylaniline.

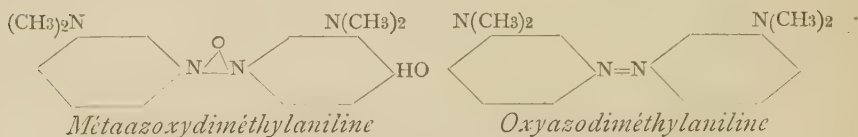
Quand on la chauffe avec dix parties d'acide sulfurique à 100° pendant trois heures à 110°, on voit la couleur orangée de la solution passer au rouge. On verse le produit de la réaction dans de l'eau et on sursature par de la soude caustique. La coloration passe du rouge au brun pâle et il se forme un précipité brun, qui se redissout dans un excès de soude en rouge-brun très foncé. Cette coloration de la solution alcaline paraît prouver qu'il y a eu réellement transposition.

Il m'était malheureusement impossible de m'en assurer, car en filtrant la solution alcaline qui se sépare ainsi d'un peu de goudron et en la précipitant par un courant d'acide carbonique, j'ai obtenu un précipité jaune pâle d'abord, devenant très rapidement brun et goudronneux à l'air.

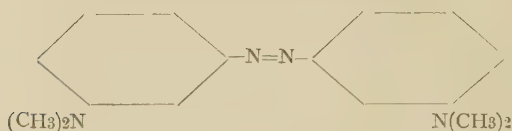
Malgré de très nombreux essais, je n'ai pas réussi à en isoler l'oxyazodiméthylaniline à l'état de pureté.

Il n'est pas impossible que ce soit le voisinage des groupes OH et $N(CH_3)_2$ qui rende ce corps très oxydable.

La constitution serait en effet d'après toute la probabilité la suivante.



Métaazodiméthylaniline.



La métaazodiméthylaniline se prépare en traitant la mé-tanitrodiméthylaniline par de la poudre de zinc et de l'alcali en solution alcoolique.

Selon la façon de travailler on obtient, soit un mélange d'azoxy et d'azodiméthylaniline, soit de l'hydrazodiméthylaniline.

Quand on veut préparer la métaazodiméthylaniline à l'état de pureté parfaite, il est préférable de pousser la réduction jusqu'à la formation de métahydrazodiméthylaniline qui, surtout en solution alcoolique, s'oxyde très rapidement et nettement à l'air en donnant de la métaazodiméthylaniline absolument exempte de métaazoxydiméthylaniline et par conséquent immédiatement pure.

Il est vrai que quand on pousse la réduction aussi loin, il se forme forcément un peu de diméthylmétaphénylènediamine, mais le rendement n'en reste pas moins fort bon et dépasse 85% du rendement théorique.

100 gr. de mé-tanitrodiméthylaniline sont dissous dans 500 cc d'alcool, puis on introduit peu à peu dans la solution 125 à 150 gr de poudre de zinc et

50 à 60 ccm de soude caustique à 38° Be.

Les quantités de poudre de zinc et de soude caustique varient d'opération en opération; en principe j'ai pu constater que, moins il en faut, plus le rendement est considérable.

Ce fait s'explique par les considérations suivantes :

La poudre de zinc a, surtout vers la fin de l'opération, beaucoup de tendance à s'agglomérer et à se coller aux parois du ballon dans lequel se fait la réduction.

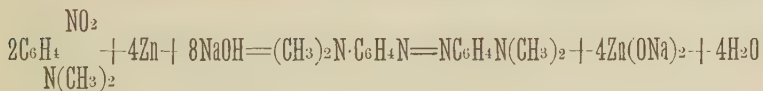
Cette tendance augmente avec la proportion de soude caustique employée.

Le zinc ainsi aggloméré se soustrait à la réaction et oblige l'opérateur à en rajouter un excès.

Cet excès de zinc est doublement nuisible, car d'un côté il donne lieu à la formation de diméthylmétaphénylènediamine par suite de réactions locales trop vives, — qui ont lieu aussi quand on ajoute le zinc trop vite, — de l'autre côté, il augmente la masse de résidus insolubles capables de retenir une certaine quantité du produit de la réaction.

Il importe donc de n'employer, autant que possible, que les quantités de zinc et de soude strictement nécessaires, l'un pour réduire toute la nitrodiméthylaniline en hydrazodiméthylaniline, l'autre pour entretenir la réaction. — On arrive, en travaillant bien, à n'employer que très peu de zinc en plus de la quantité indiquée par la théorie.

Quant à la quantité de soude nécessaire pour entretenir la réaction, l'expérience montre qu'elle atteint à peine $\frac{1}{3}$ de la quantité de soude théoriquement nécessaire pour transformer le zinc employé en zincate de soude conformément à l'équation suivante :



Il faut donc admettre que le zincate de soude se décompose au fur et à mesure de sa formation en oxyde de zinc et en soude caustique, qui attaque une nouvelle portion de zinc.



Notons qu'il ne paraît pas en être ainsi pour toutes les réductions de ce genre, car nous verrons plus tard que pour réduire la métaazoxyaniline, la paranitrodiméthylaniline et la

paraazoxydiméthylaniline en les dérivés azoïques correspondants il faut de très forts excès d'alcali.

Cela tient peut-être à ce que tous ces corps sont très peu solubles dans l'alcool ; l'hydrogène naissant ne peut les attaquer que difficilement et il s'en perd beaucoup par ce fait.

Aussi les rendements de ces réductions sont-ils très-médiocres.

La réduction de la métanitrodiméthylaniline doit être conduite comme suit :

On commence par ajouter à la solution alcoolique de la métanitrodiméthylaniline, que l'on enlève pour cela du bain-marie, un tiers à peu près de la quantité indiquée de zinc, puis quelques ccm de soude caustique.

Au bout de quelques instants il y a réaction très-vive, le liquide se met à bouillir et continue parfois près de 20 minutes sans qu'il soit nécessaire de chauffer.

Dès que cette ébullition cesse on ajoute alternativement un peu de soude caustique et un peu de zinc, jusqu'à ce que la totalité du zinc (125 gr) y soit et qu'une nouvelle addition de soude caustique ne provoque plus de réaction visible.

Si la réaction devenait paresseuse, il convient de la ranimer en chauffant un peu au bain-marie. Quand tout le zinc y est, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la coloration rouge de la solution passe au jaune pâle, c'est-à-dire jusqu'à ce que toute la métanitrodiméthylaniline soit transformée en hydrazodiméthylaniline, ce qui arrive généralement au bout de vingt minutes.

Si la décoloration tardait à se faire, il faudrait y remédier en ajoutant un peu de zinc et de soude caustique au liquide.

La réaction terminée, on filtre à chaud. La liqueur filtrée laisse déposer de superbes aiguilles rouges par le refroidissement. On extrait l'oxyde de zinc restant sur le filtre par les eaux-mères alcooliques d'abord, puis par de l'alcool frais en forte quantité, car il retient facilement des quantités de produit assez importantes.

Finalement toutes les eaux-mères sont réunies, fortement concentrées par distillation et précipitées par de l'eau,

Le précipité obtenu est réuni aux cristaux et le tout soigneusement lavé, puis cristallisé de l'alcool et de la ligroïne ou de la benzine.

On obtient ainsi la métaazodiméthylaniline sous forme de belles aiguilles rouges fusibles à 118°.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans la ligroïne, assez soluble dans la benzine.

Elle se dissout dans les acides, en donnant des sels qui se distinguent en plusieurs points des sels analogues de la métaazoxydiméthylaniline:

1° ils sont colorés en jaune orangé, tandis que les sels d'azoxy sont incolores.

2° ils sont plus stables et moins facilement décomposés par l'eau que ceux-ci.

3° ils sont sensiblement moins solubles et cristallisent facilement en paillettes ou tables, tandis que ceux-ci ne cristallisent que difficilement et plutôt en aiguilles.

0 gr 1426 de substance donnèrent 26,8 ccm de N à 736,5 mm de pression barométrique et 16°

0 gr 2010 donnèrent 0 gr 5286 de CO₂ et 0 gr 1357 de H₂O.

	Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₀ N ₄
C	71,72 %	71,64 %
H	7,50 %	7,46 %
N	21,04 %	20,89 %

Chlorhydrate C₁₆ H₂₀ N₄ · 2 H Cl + 2 H₂ O

Obtenu en dissolvant la base dans de l'acide chlorhydrique concentré et en précipitant la solution par addition d'alcool et d'un peu d'éther.

Paillettes d'un jaune d'or, montrant sous le microscope la forme d'hexagones symétriques.

Décomposé en partie par l'eau en excès, très soluble dans de l'eau contenant un excès d'acide, assez dans l'alcool dilué, très peu dans l'alcool absolu,

	Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₀ N ₄ · 2 H Cl +
	I II	18,83% 2 H ₂ O
Cl	18,94 18,71%	

Chloroplatinate $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 H Cl \cdot Pt Cl_4$

Précipité cristallin orangé, très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, se formant quand on mélange une dissolution de chlorure de platine avec une dissolution acide du chlorhydrate de la base.

0 gr 4682 de chloroplatinate donnèrent 0 gr 1335 de Pt.

Trouvé		Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 H Cl \cdot Pt Cl_4$
Pt	28,51 %	28,30 %

Sulfate $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 H_2 SO_4 + 2 H_2 O$

Préparé comme le chlorhydrate. Petites paillettes jaune pâle très brillantes, ayant la forme de rhomboïdes.

Très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool dilué, très peu dans l'alcool absolu.

Perd son eau de cristallisation par dessiccation prolongée à 100°.

1 gr 3660 de sel perdit par dessiccation 0 gr 0965 d'eau, le sel desséché donna 1 gr 3659 $Ba SO_4$.

Le sel titré tel quel avec son eau de cristallisation accuse 39,33% et 39,17% d' $H_2 SO_4$.

Trouvé		Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 H_2 SO_4 + 2 HO$
I	II	
$H_2 SO_4$	39,33%	39,17%
$H_2 O$	7,06%	7,20%

Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 H_2 SO_4$
$H_2 SO_4$	42,06%
	42,24%

Oxalate $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 C_2 H_2 O_4$

se prépare comme l'oxalate de la métaazoxydiméthylaniline. Petites plaques orangé-claire, très brillantes, montrant sous le microscope la forme de rhombes. Assez soluble dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide, presque insoluble dans l'alcool.

Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 C_2 H_2 O_4$
$C_2 H_2 O_4$	39,87%
	40,18%

Le picrate $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 C_6 H_5 (NO_2)_3 OH$

s'obtient sous forme d'un précipité jaune, composé d'aiguilles microscopiques en mélangeant des solutions alcooliques de base et d'acide picrique.

Presque insoluble dans l'alcool même bouillant.

1 gr 6358 de picrate donna 1 gr 1075 de $C_6 H_5 (NO_2)_3 O \cdot NH_4$

Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 \cdot 2 C_6 H_5 (NO_2)_3 OH$
$C_6 H_5 (NO_2)_3 O_4$ 63,02%	63,09%

Le ferrocyanure $C_{16} H_{20} N_4 \cdot H_4 Fe Cy_6$

se prépare comme celui du dérivé azoxy correspondant.

Précipité cristallin jaune peu soluble dans l'alcool.

0 gr 5139 de sel donnèrent par calcination 0 gr 0845 de $Fe_2 O_3$.

Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 \cdot H_4 Fe Cy_6$
$Fe_2 O_3$ 16,44%	16,53%

Préparation de la métaazoaniline.

J'ai voulu, comme je l'avais fait pour la métaazoxydiméthylaniline, établir l'identité de la métaazodiméthylaniline, en la préparant par méthylation de la métaazoaniline.

Ce corps n'a pas été décrit jusqu'à présent, mais il a été étudié par MM. Rosenstiehl et Noëlting, au courant d'un travail entrepris pour vérifier ceux de *Græff et de Gebeck* (Ann. 251. 193).

Comme pour la métaazoxyaniline, j'ai eu recours à l'obligeance de ces Messieurs.

Græff (Ann. 229, 341) décrit comme hydrazoaniline un corps obtenu en introduisant alternativement de la poudre de zinc et de la potasse alcoolique dans une solution alcoolique concentrée bouillante de métanitraniline, jusqu'à ce qu'il se dégage abondamment de l'hydrogène; en versant le produit dans de l'eau et en recristallisant le précipité jaune-orangé obtenu dans de l'alcool dilué en présence de noir animal. Ce corps cristalliserait en aiguilles d'un jaune plus orangé que ne le sont

les cristaux de métaazoxyaniline, à laquelle il ressemble d'ailleurs beaucoup comme propriétés.

Nœlting et Rosenstiehl font observer fort judicieusement que ce corps ne saurait être une hydrazoaniline, car :

1^o bien qu'il ait la position para vis-à-vis du groupe hydrazoïque libre, il n'est pas transposé en un dérivé benzidinique par les acides minéraux, mais s'y dissout en donnant des sels.

2^o Il n'est pas oxydable, ni à l'air, ni même quand on le traite par l'acide sulfurique chaud.

3^o Il n'est pas jaune-pâle ou incolore comme le sont généralement les dérivés hydrazoïques, mais bien d'un jaune-orangé vif.

Le produit de Græff n'est pas non plus de la métaazoxyaniline, car, à part la différence de coloration, il s'en distingue par le fait qu'il n'est pas transposé en oxyazoanilines par l'action de l'acide sulfurique chaud et concentré, ça ne peut donc être que de l'azoaniline.

D'ailleurs, les analyses sur lesquelles Græff base sa formule, peuvent aussi bien s'appliquer à l'azoaniline qu'à l'hydrazoaniline. Ainsi voici les chiffres pour le dérivé acétylé :

Trouvé	Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NHIC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \end{array}$	Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NHIC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ \diagdown \\ \text{NII} \\ \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \end{array}$
C 64,65 %	64,86 %	64,43 %
H 6,24 %	5,41 %	6,24 %
N 18,60 %	18,92 %	18,80 %

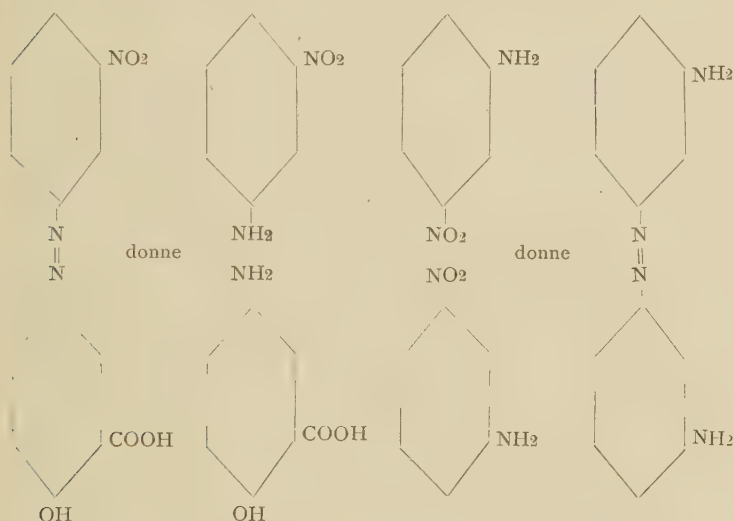
Nœlting et Rosenstiehl ont démontré qu'il en est en effet ainsi.

En diazotant la base, puis en traitant le dérivé diazoïque par de l'iodeure de potassium en solution acide, ils ont obtenu le métadijodeazobenzol fusible à 150°, qui avait été décrit par *Gabriel* (Ber. IX. (1877) 1410) et qui est facile à distinguer du métadijodehydrazobenzol fusible à 88—89°.

L'identité de la métaazoaniline paraît donc nettement établie.

Nœlting et Rosenstiehl constatèrent que le même corps pouvait être obtenu en réduisant la métaazoxyaniline préparée

soit d'après Haarhaus, soit par réduction de la métanitraneline par la poudre de zinc et l'alcali en solution aqueuse par un excès d'amalgame de sodium. — Ils croient que le produit décrit comme hydrazoaniline par Haarhaus devait aussi se composer en grande partie d'azoaniline. Quant à la hydrazoaniline de Gebeck, obtenue par réduction de l'acide nitrobenzolzosalicylique, elle est identique avec le produit de Græff.



Nœlting et Rosenstiehl ont trouvé le point de fusion de la métaazoaniline à 147—148°, donc de 2 degrés plus bas que celui de la métaazoxyaniline, ce qui paraît une anomalie.

En me basant sur ces essais, j'ai de mon côté préparé la métaazoaniline de la façon suivante: le précipité obtenu lors de la préparation de la métaazoxyaniline (voir plus haut) consistant en un mélange d'azoxyaniline, de poudre de zinc et d'oxyde de zinc, est dilué dans une quantité pas trop forte d'alcool, on ajoute alors 15 gr de potasse caustique et 15 gr de poudre de zinc à la solution alcoolique et on fait bouillir pendant quelque temps.

Il y a un fort dégagement hydrogène et la solution devient presque incolore, probablement par suite de la formation de métahydrazoaniline. On filtre alors et on extrait l'oxyde

de zinc restant par beaucoup d'alcool. Les eaux-mères alcooliques sont fortement évaporées et précipitées par de l'eau.

Le précipité obtenu, recristallisé de l'alcool, formait de belles aiguilles jaune orangées, fusibles vers 144° . Il était évidemment identique avec la hydrazoaniline de Græff et l'azobaniline de Noëlting et Rosenstiehl.

Chauffé pendant trois heures à 100° , avec dix fois son poids d'acide sulfurique à $100^{\circ}/_6$, il se transpose encore partiellement en donnant de l'oxyazoaniline.

Le corps ainsi débarrassé de l'azoxyaniline qui le souillait encore et purifié par des cristallations systématiques de l'alcool dilué, de la benzine et de ligroïne fondait à $154-156^{\circ}$.

Bien qu'il ne se transposât plus avec l'acide sulfurique, il ne fondait pas bien nettement.

La métaazoaniline cristallise en belles aiguilles colorées en jaune-orangé vif; elle est peu soluble dans l'eau et dans la ligroïne, assez facilement dans l'alcool et dans la benzine.

Ses sels sont jaunes et stables. —

Comme pour la métaazoxyaniline, la méthylation de la métaazoaniline peut se faire de deux façons:

1^o en chauffant le bromhydrate de la base avec de l'alcool méthylique à 100° en tube scellé.

2^o en chauffant la base, avec de l'iode de méthyle en excès à 100° en tube scellé.

Le bromhydrate de la métaazoaniline $C_{12}H_{10}N_4 \cdot 2HBr$
se prépare comme celui de la métaazoxyaniline.

Paillettes jaunes, très solubles dans l'eau, moins dans l'alcool.

0 gr 9202 de sel donnèrent 0 gr 6831 de Ag Br

Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{10}N_4 \cdot 2HBr$
Br 42,64%	42,78%

La méthylation du bromhydrate de la métaazoaniline
se fait absolument comme la méthylation de la métaazoxyaniline.

Le résultat seul est différent, car au lieu de la métaazodiméthylaniline attendue, il se forme, même après un fort

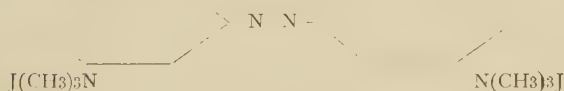
court temps de chauffe, un colorant bleu violacé soluble dans l'eau paraissant appartenir à la famille des indulines.

Cette formation d'induline paraît ne pouvoir avoir lieu que quand les groupes NH_2 de l'azoaniline ne sont pas substitués, car la métaazodiméthylaniline donne par méthylation un jodométhylate bien caractérisé avec le rendement théorique.

Méthylation de la métaazoaniline par le jodure de méthyle.

Quand on chauffe de la métaazoaniline avec un excès de jodure de méthyle et la quantité théorique de carbonate de soude à 100° en tube scellé, on obtient un colorant analogue à celui que je viens de mentionner, mais plus bleu et moins soluble.

Jodométhylate de la métaazodiméthylaniline.



Ce corps se forme très facilement quand on chauffe la métaazodiméthylaniline avec un excès de jodure de méthyle en tube scellé à 100° .

Après refroidissement le tube est rempli de belles aiguilles jaune-orangées qui, après avoir été traitées par de l'acide sulfureux et recristallisées de l'eau, constituent le jodométhylate de la métaazodiméthylaniline.

Peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, assez soluble dans l'eau bouillante.

Vers 190° les cristaux brunissent, ils fondent avec décomposition vers 230° .

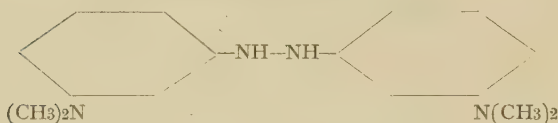
L'oxyde d'argent humide lui enlève de l'iode en le transformant en la base ammonium, qui est encore plus instable que celle du dérivé azoxy correspondant et se décompose très

facilement en métaazodiméthylaniline et en alcool méthylique quand on en évapore la solution à sec sur le bain-marie.

3 gr 1518 de jodométhylate donnèrent 2 gr 6719 de Ag J

Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4 \cdot (CH_3 J)_2$
J 45,75%	46,01%

Métahydrazodiméthylaniline.



J'ai déjà mentionné la formation de ce corps lors de la préparation de la métaazodiméthylaniline.

Lorsqu'il s'agit de le préparer à l'état de pureté, il vaut mieux travailler de la façon suivante:

15 gr de métaazodiméthylaniline sont dissous dans 100 gr d'alcool, puis on ajoute peu à peu à la solution chaude 150 gr d'amalgame de sodium à 3%.

On chauffe au bouillon jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus que faiblement colorée en jaune; puis on enlève le réfrigérant à reflux et on distille les deux tiers de l'alcool, en ayant soin de faire passer dans l'appareil un courant d'acide carbonique et d'hydrogène, afin d'empêcher l'hydrazodiméthylaniline de se reoxyder.

Ceci fait, on précipite la solution alcoolique par de l'eau bouillie, on sépare du mercure et on filtre rapidement à la trompe, toujours dans un courant d'acide carbonique et d'hydrogène; finalement on lave avec de l'eau bouillie pour enlever la soude caustique formée.

Le précipité est rapidement séché dans du papier filtre, puis dans l'exsiccateur à vide.

Dès qu'il est sec, on le dissout dans très peu de benzine et on précipite la solution benzénique par de la ligroïne. Les impuretés restent dissoutes, la métahydrazodiméthylaniline, qui est très peu soluble dans la ligroïne, se précipite sous forme

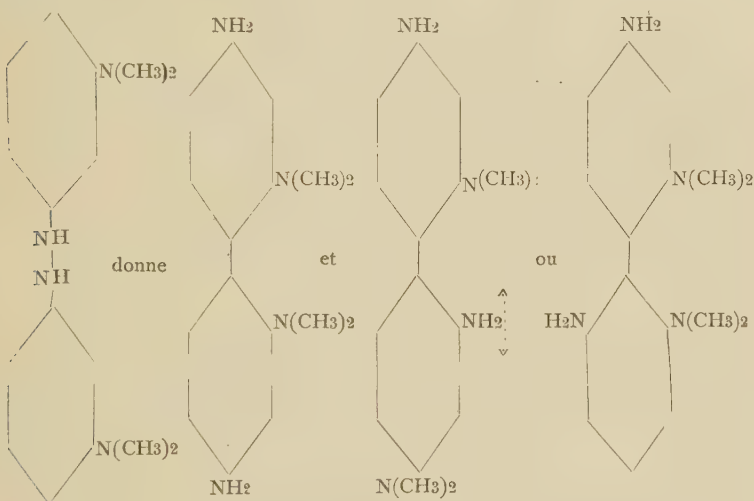
d'aiguilles blanches que l'on n'a qu'à séparer du liquide et à recristalliser de l'éther dans le vide pour l'avoir entièrement pure.

La métahydrazodiméthylaniline fond à 99—100°.

Elle est extrêmement soluble dans la benzine, peu dans l'alcool, très peu dans la ligroïne.

A l'état humide ou en solution, elle s'oxyde très rapidement à l'air en métaazodiméthylaniline, à l'état sec on peut la conserver pendant assez longtemps, sans qu'elle ne s'oxyde plus que superficiellement.

Traitée par des acides minéraux, elle se transpose en un mélange de deux, peut-être même trois tetraméthyldiamidobenzidines resp. diphenylnes.



0 gr 1955 de substance donnèrent 35,5 cc d' N à la pression barométrique de 759 mm et à 19°

0 gr 2063 de substance donnèrent 0 gr 5363 de CO_2 et

0 gr 1516 de H_2 O .

	Trouvé	Calculé pour $C_{16} H_{22} N_4$	Calculé pour $C_{16} H_{20} N_4$
C	70,89%	71,11%	71,64%
H	8,16%	8,14%	7,46%
N	20,85%	20,74%	20,90%
	99,90%	99,99%	100,00%

COPULATION DES DÉRIVÉS MÉTAAZOÏQUES DE LA DIMÉTHYLANILINE AVEC DES DÉRIVÉS DIAZOÏQUES.

La métanitrodiméthylaniline et les dérivés métaazoïques de la diméthylaniline ayant la position para vis-à-vis de l' NH_2 libre, ils doivent se copuler avec des dérivés diazoïques.

L'expérience confirme cette prévision théorique pour l'azo-, l'azoxy- et l'hydrazodiméthylaniline, la nitrodiméthylaniline par contre ne se copule sous aucune condition.

Cela paraît encore tenir à l'action du groupe fortement acide NO_2 , car l'influence de l'acidité des groupes substituants est très marquée dans les dérivés essayés.

Tandis que l'hydrazodiméthylaniline se copule déjà en solution aqueuse avec l'acide diazobenzolsulfonique, l'azo et l'azoxydiméthylaniline ne se copulent qu'en solution acétique, l'azoxydiméthylaniline beaucoup plus lentement que l'azodiméthylaniline.

Copulation de l'acide diazobenzolsulfonique avec la métaazoxydiméthylaniline.

Je viens de dire que cette copulation ne se fait pas en solution aqueuse; il faut par conséquent procéder comme suit:

On dissout l'azoxydiméthylaniline dans de l'acide acétique glacial, on y ajoute la quantité théorique d'acide diazobenzolsulfonique sec et un peu plus que la quantité calculée d'acétate de sodium, puis on agite fortement.

La liqueur, jaune-orangée d'abord, se colore peu à peu en brun foncé. On chauffe légèrement au bain-marie pour terminer la réaction.

La solution acétique est alors versée dans de l'eau, l'acide acétique neutralisé par un excès de soude et le sel de sodium du nouveau colorant précipité par du sel marin.

Afin de le purifier on le redissout dans de l'eau et on le précipite par du sel marin.

Il forme une poudre noir-brune qui se dissout facilement dans l'eau avec une coloration brun-verdâtre.

Les acides concentrés le dissolvent en rouge.

Il teint la laine en un brun verdâtre terne, la soie et le coton mordancé en tannin en cachou verdâtre peu vif.

Son pouvoir colorant est peu considérable.

Copulation de l'acide diazobenzolsulfonique avec la métaazodiméthylaniline.

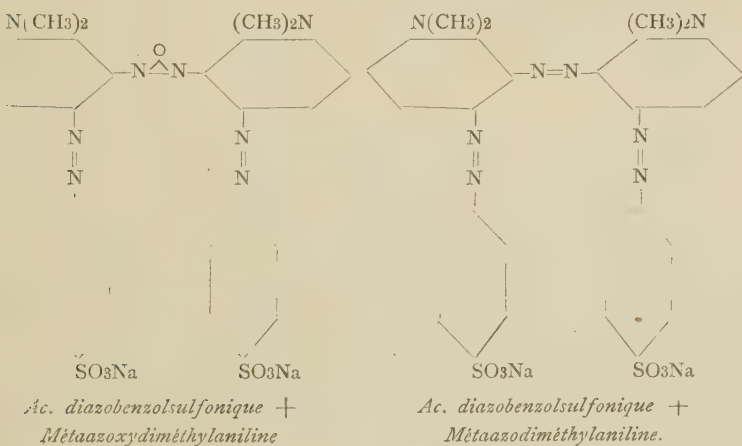
Cette copulation se fait absolument comme la précédente.

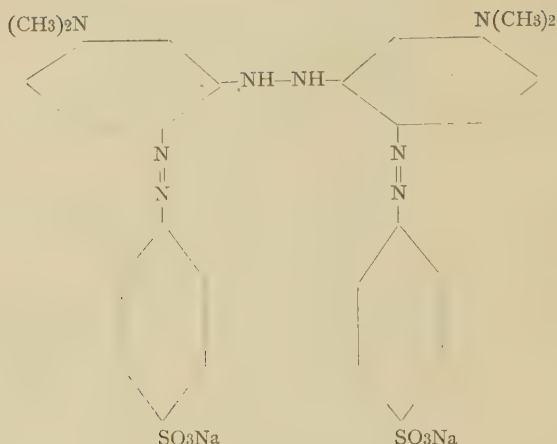
Le colorant obtenu forme une poudre brune très soluble dans l'eau. Il teint la soie et la laine en un ton bois, le coton mordancé en tannin, en un cachou très rouge se rapprochant de celui que l'on obtient avec l'orange d'alizarine sur mordant de chrome, les nuances qu'il donne sont à proportions égales plus riches que celles données par le colorant précédent.

Copulation de l'acide diazobenzolsulfonique avec la métahydrazodiméthylaniline.

Comme je l'ai déjà dit dans l'introduction, cette copulation se fait en solution aqueuse. Il se forme un colorant rouge.

D'après toutes les analogies, il est probable que les colorants que je viens de décrire, ont les constitutions suivantes :





*Ac. diazobenzolsulfonique +
métaazodiméthylaniline.*

Copulation du sulfate de diazobenzol avec la métaazodiméthylaniline.

La métaazodiméthylaniline doit se copuler avec les sels de diazobenzol; mais comme elle ne se copule que difficilement, il fallait travailler ici aussi en solution acétique et avec un sel de diazobenzol sec.

Knæwenagel (Ber. XXIII (1890) 2998) ayant publié un procédé rapide et commode pour préparer le sulfate de diazobenzol sec, l'exécution de l'essai paraissait facile en se servant de ce sel.

J'ai dissous de la métaazodiméthylaniline dans trente fois son poids d'acide acétique glacial, j'y ai ajouté, en maintenant la température de la solution au-dessous de $+5^\circ$, la quantité théorique de sulfate de diazobenzol sec obtenu d'après le procédé *Knæwenagel* légèrement modifié et la quantité d'acétate de sodium nécessaire pour neutraliser l'acide sulfurique, puis j'ai laissé reposer, pendant plusieurs heures.

La couleur de la solution passa du rouge au brun, puis au bout de peu de temps il y eut un dégagement d'azote de mauvais augure qui persista pendant longtemps. Le produit

fut enfin versé dans de l'eau et l'acide acétique neutralisé par de l'ammoniaque; le précipité obtenu était brun et goudronneux et malgré de nombreux essais je n'ai pas réussi à rien en retirer de propre.

Cependant cette expérience ne resta pas sans résultat, car une observation faite au courant d'un premier essai également infructueux, m'amena à étudier le procédé Knœvenagel et à faire sur ce procédé des expériences assez intéressantes. Voici dans quelles conditions: J'avais travaillé tout à fait comme je viens de le décrire, mais avec un sulfate de diazobenzol préparé exactement d'après les indications de Knœvenagel et en maintenant la température entre 10 et 15° pendant toute la durée de la diazotation.

La réaction terminée, j'ai versé dans de l'eau, précipité par de l'ammoniaque en excès et traité le précipité par de l'acide chlorhydrique dilué chaud: il y eut un fort dégagement d'azote, et une partie du produit de la réaction resta insoluble dans l'acide, c'était un produit goudronneux noir.

Le liquide séparé par filtration de ce goudron et précipité par de l'ammoniaque me donna les trois quarts en poids de la métaazodiméthylaniline employée de cristaux rouges fondant à 118° et présentant tous les caractères de la métaazodiméthylaniline. Cela signifiait évidemment que la copulation n'avait pas eu lieu.

Cependant il me semblait inadmissible que le sulfate de diazobenzol ne se copule pas dans des conditions dans lesquelles l'acide diazobenzolsulfonique se copule nettement et assez facilement.

De plus il n'y avait eu aucun dégagement d'azote à froid comme cela arrive généralement pour les copulations qui ne se font pas régulièrement.

Le dégagement d'azote n'avait commencé que lorsque j'eus eu traité le produit de la réaction par de l'acide chlorhydrique chaud.

Ces réflexions me conduisirent tout naturellement à supposer que le sulfate d'aniline n'aurait pas été complètement diazoté et que le diazo formé se serait copulé de préférence

avec la partie non diazotée de l'aniline en donnant du diazoamidobenzol qui, chauffé avec de l'acide chlorhydrique dilué, se serait décomposé en dégageant de l'azote et en donnant les goudrons observés.

Cette supposition était facile à vérifier pour peu que je pusse trouver un moyen rapide et commode pour doser l'aniline à côté de diazobenzol ou vice-versa.

Le moyen le plus simple pour effectuer un pareil dosage était évidemment de copuler le diazobenzol avec un phénol donnant un dérivé azoïque insoluble de constitution connue et de peser le dérivé azoïque formé; l'aniline en excès se retrouverait dans les eaux-mères et pourrait au besoin en être extraite et titrée.

Comme phénol, le β naphtol paraissait tout indiqué, car il est connu, que le benzolazo β naphtol est pour ainsi dire insoluble dans l'eau et dans l'alcali, et qu'il se forme nettement et quantitativement quand on fait réagir un sel de diazobenzol sur une solution alcaline de β naphtol.

Un essai préliminaire confirma mes prévisions:

10 gr d'aniline furent diazotés dans les conditions ordinaires, le chlorure de diazobenzol formé copulé avec la quantité théorique de β naphtol en solution alcaline et le précipité orangé ainsi obtenu filtré et lavé à l'eau, jusqu'à ce que je ne pus plus démontrer de β naphtol dans les eaux de lavage par l'acide diazobenzolsulfonique, alors il fut encore lavé à l'acide chlorhydrique, filtré, séché et pesé.

Il y en avait 26 gr 3, soit 99% du rendement théorique.

Restait à savoir si, en présence d'aniline, le diazobenzol se copule quantitativement avec le β naphtol et s'il ne peut pas y avoir formation de diazoamidobenzol.

Un essai entrepris avec de l'aniline incomplètement diazotée prouva qu'il n'y a pas formation de diazoamidobenzol dans ces conditions.

Donc ce procédé de dosage, sans avoir l'exactitude des méthodes consacrées de l'analyse quantitative paraît, d'après les essais précédents, suffisant pour donner une idée assez exacte de la marche de la réaction dans le procédé Knoevenagel.

Avant de procéder à l'énumération des essais faits sur ce sujet, je m'arrêterai encore à un détail de manipulation :

Le sulfate de diazobenzol, préparé d'après Knoevenagel, peut être précipité de la solution alcoolique par beaucoup d'éther, filtré, redissous dans de l'eau et alors seulement copulé, ou bien on peut verser directement la solution alcoolique dans de l'eau et employer la solution de sulfate de diazobenzol ainsi obtenue, après l'avoir séparée par décantation et par filtration de l'alcool amylique et de l'excès de nitrite d'amyle.

J'ai fait des essais comparatifs d'après les deux méthodes et j'ai pu constater que les chiffres obtenus d'après la première étaient tous un peu plus bas que ceux obtenus d'après la seconde, mais que dans la plupart des cas, les différences n'étaient pas considérables.

J'ai travaillé de préférence d'après la seconde méthode; il va de soi que j'ai purifié préalablement le nitrite d'amyle qui devait servir à mes essais.

PREMIER ESSAI. J'ai diazoté 9 gr 97 d'aniline d'après le procédé de Knoevenagel. J'ai constaté avant tout qu'il se forme vers 30° un précipité cristallin de sulfate d'aniline, contrairement aux indications de Knoevenagel.

Ce précipité se forme même encore, mais vers 15° seulement, quand, au lieu de 9 à 10 parties d'alcool, que Knoevenagel indique de prendre, on en prend 15. —

Knoevenagel n'ayant pas fait d'indications précises sur la température à laquelle il faut travailler, — il dit de travailler à la température de la chambre et de refroidir plus fortement avec de la glace quand on travaille sur de grandes quantités — j'ai maintenu la température du liquide entre 12 à 15° pendant toute la durée de l'opération.

L'échauffement causé par l'action du nitrite d'amyle est peu considérable. Il suffit de refroidir un peu à l'eau pour maintenir la température dans les limites voulues.

Le rendement en benzolazo β naphthol fut de 13 gr 8, ce qui correspond à 52% du rendement théorique.

Les eaux-mères contenaient de fortes quantités d'aniline.

Il est donc évident que dans cet essai près de la moitié du sulfate d'aniline était resté inattaqué, mes prévisions se trouvaient entièrement confirmées.

Restait à trouver un moyen pratique pour préparer du sulfate de diazobenzol exempt de sulfate d'aniline.

J'ai dit plus haut que le sulfate d'aniline se sépare en partie de la solution alcoolique sous forme d'un précipité cristallin.

Pensant que ces cristaux ne sauraient être que difficilement attaqués par le nitrite d'amyle, je l'ai laissé agir pendant deux heures au lieu de 20 minutes qu'indique Knoevenagel, mais le résultat n'en fut que peu amélioré.

Il fallait sans doute empêcher le précipité de sulfate d'aniline de se former. On y réussit facilement en prenant comme dissolvant un mélange de parties égales d'alcool et d'acide acétique glacial, mais un essai fait dans ces conditions n'amena qu'une amélioration peu sensible.

Ce n'est donc pas uniquement à l'insolubilité du sulfate d'aniline que tient le défaut du procédé, il fallait essayer d'activer la réaction. Pour cela, j'ai augmenté la proportion d'acide sulfurique et de nitrite d'amyle et j'ai travaillé à une température moins basse.

Le résultat fut très satisfaisant.

Je ne citerai, dans le nombre des essais entrepris, que ceux qui me donnèrent les résultats les plus satisfaisants.

DEUXIÈME ESSAI. 9 gr. 34 d'aniline traités en solution dans dix parties d'alcool et entre 20—25° par 15 gr de nitrite d'amyle (12 gr 44 d'après Knoevenagel) et 15 gr d'acide sulfurique donnèrent 19 gr 5 de benzolazo β naphtol, soit 78% de la théorie; les eaux-mères ne contenaient que peu d'aniline.

Il est remarquable que dans ces conditions, le sulfate d'aniline ne se sépare plus de la solution, même à 5°; de plus la réaction se passe plus rapidement que quand on travaille d'après Knoevenagel, car après cinq minutes déjà le liquide se remplit de cristaux de sulfate de diazobenzol.

TROISIÈME ESSAI. 9 gr 29 d'aniline diazotés dans les mêmes conditions, mais entre 25—30°, donnèrent 20 gr 12 de benzolazo β naphtol, soit 81%.

On voit que le rendement obtenu dépend beaucoup de la température. Il s'agissait de constater si ce n'est pas uniquement à cela qu'est due l'amélioration.

Il fallait, pour cela, répéter les essais de Knoevenagel à différentes températures. Je constaterai en passant que la température de 30° est à peu près la plus haute à laquelle on puisse travailler, sans qu'il y ait danger de décomposition, car dès qu'elle monte plus haut, la liqueur se teint en orange et on peut observer un dégagement d'azote lent, mais continu.

QUATRIÈME ESSAI. 9 gr d'aniline diazotés d'après Knoevenagel — entre 25 à 30° — donnèrent 19 gr de benzolazo β naphtol, ce qui correspond à 79% de rendement.

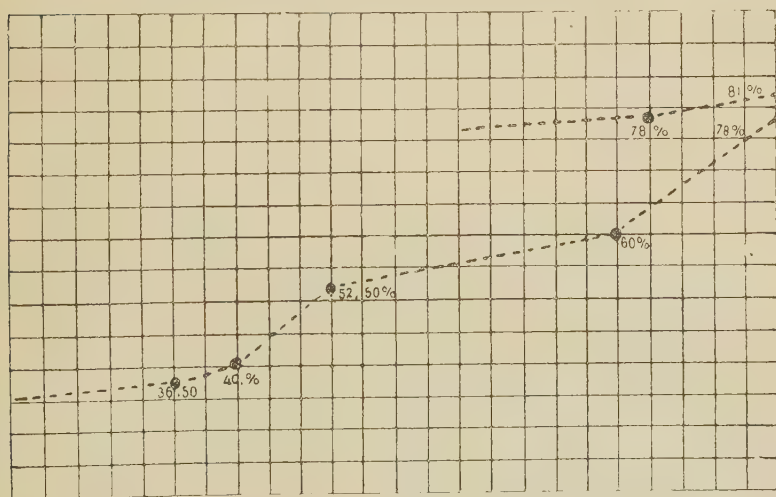
CINQUIÈME ESSAI. 9 gr 35 d'aniline diazotés de même entre $20-25$ degrés donnèrent 16 gr 1 de benzolazo β naphtol, soit 60% du rendement théorique.

Entre 12 et 15° , j'avais trouvé précédemment $52,5\%$.

SIXIÈME ESSAI. 9 gr. 25 d'aniline diazotés de même entre 10 et 12° donnèrent 9 gr de benzolazo β naphtol, soit $36,6\%$ du rendement théorique.

SEPTIÈME ESSAI. 9 gr 31 d'aniline diazotés de même entre 5 et 10° donnèrent 9 gr de benzolazo β naphtole, soit $36,5\%$ du rendement théorique.

Tableau comparatif des rendements en sulfate de diazobenzol obtenus en travaillant d'après le procédé de Knoevenagel à différentes températures.



On voit que le rendement en sulfate de diazobenzol décroît très rapidement, quand on travaille à des températures plus basses.

Le résultat obtenu en travaillant exactement d'après le procédé Knoevenagel entre 25 et 30° ne diffère que peu de celui obtenu en travaillant avec 1½ fois le poids de l'aniline en acide sulfurique et en nitrite d'amyle.

Cependant ce dernier procédé me semble préférable sous un rapport, c'est que le sulfate d'aniline restant dissous, on risque moins d'en retrouver inattaqué parmi le sulfate de diazobenzol.

En résumé voici comment j'ai procédé par la suite pour préparer le sulfate de diazobenzol sec et pur.

L'aniline est dissoute dans 10 parties d'alcool, on ajoute peu à peu en refroidissant 1½ fois le poids de l'aniline en acide sulfurique à la solution, puis à 20° on ajoute d'un coup 1½ fois le poids de l'aniline en nitrite d'amyle.

La température monte assez rapidement vers 30°.

On la maintient ainsi pendant 5 à 10 minutes, en refroidissant le ballon de temps en temps par un courant d'eau, puis on refroidit jusqu'à 25° et on maintient cette température pendant toute la durée de l'opération.

Le sulfate de diazobenzol commence déjà à se séparer quelques minutes après l'addition de nitrite d'amyle.

On laisse reposer une demi heure, puis on ajoute une certaine quantité d'éther afin de précipiter la majeure partie du sulfate de diazobenzol, qui est filtré et séché dans un exsiccateur à vide.

TETRAMÉTHYLDIAMIDOBENZIDINE.

En parlant de la métaazodiméthylaniline, j'ai fait observer que l'on peut obtenir une tetraméthyldiamidobenzidine en réduisant ce corps par le sel d'étain et l'acide chlorhydrique ; on peut préparer la même base en transposant la métahydrazodiméthylaniline par un acide minéral. Dans les deux cas il se forme à côté de la base benzidinique des bases isomères, des tetraméthyldiamidodiphénylines,

Michler et Pattinson (B. XIV, (1882), 2164; XVII, (1885), 118. —) ont décrit une diamidotetraméthylbenzidine obtenue par réduction de la dinitrotetraméthylbenzidine qu'ils avaient préparée en traitant la tetraméthylbenzidine par un excès d'acide nitreux.

Perger et Ulzer (Mittheilungen des K. K. technologischen Gewerbe-Museums in Wien 1890, p. 40) ont répété les essais de Michler et Pattinson et ils ont constaté que l'acide nitreux réagit sur la tetraméthylbenzidine de la façon ordinaire, c'est-à-dire en la transformant en un dérivé nitrosé qui s'oxyde à l'air en donnant le dérivé nitré correspondant fusible à 188—189°.

A côté de ce dérivé nitré, il s'en forme encore un autre fusible à 167°.

Par réduction du dérivé nitré fusible à 188—189°, ils obtinrent la diamidotetraméthylbenzidine fusible à 168°, décrite par Michler et Pattinson. Ils la diazotèrent et la copulèrent avec différents phénols, en vue d'une application pratique des colorants obtenus. La constitution de cette base n'est pas encore élucidée, les analogies porteraient à croire que cela pourrait être



car quand la position para est occupée le groupe nitroso va de préférence en ortho, de plus le dérivé méta-substitué possible se comporterait probablement vis-à-vis de l'acide nitreux comme ma tetraméthyldiamidobenzidine c.-à-d. il ne se diazoterait que fort difficilement et donnerait de préférence un brun de Bismarck.

Quoi qu'il en soit, les deux bases sont de toute façon différentes, car le groupe NH_2 situé en para vis-à-vis de la liaison est substitué dans la base de Michler, libre dans la mienne. Elles diffèrent d'ailleurs aussi par leurs propriétés.

Réduction de la métaazodiméthylaniline.

50 gr de métaazodiméthylaniline sont dissous dans
500 gr d'alcool, puis on ajoute peu à peu la solution de
30 gr d'étain dans
200 gr d'acide chlorhydrique.

On chauffe pendant quelque temps au bain-marie, la solution, d'abord rouge, passe par le brun au vert.

La réaction terminée, on évapore les deux tiers de l'alcool et on verse la solution, dont la coloration a passé au violet, dans un fort excès de soude caustique, en ayant soin de refroidir.

Il se forme un précipité brun que l'on sépare des eaux-mères par filtration.

Le précipité est redissous dans de l'acide chlorhydrique et la solution violette additionnée d'ammoniaque jusqu'à ce que la coloration passe au vert.

Le précipité ainsi obtenu se compose presque exclusivement d'oxyde d'étain, on filtre et on précipite la base par un excès d'ammoniaque.

La base brute ainsi obtenue est recristallisée, de l'alcool d'abord, d'un mélange de benzine et de ligroïne ensuite. Si après ces cristallisations elle n'était pas encore entièrement incolore, on la redissout dans de l'alcool, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique à la solution alcoolique et on précipite le chlorhydrate de la base par de l'éther. On filtre et on sépare des eaux-mères, en pressant fortement, puis on redissout le chlorhydrate dans de l'eau et on précipite la base par de l'ammoniaque.

Elle est alors entièrement blanche, et, après avoir été recristallisée de l'alcool, absolument pure.

Les eaux-mères alcalines de la réduction contiennent la ou les diphénylines dont nous nous occuperons plus tard, et probablement aussi de la diméthylmétaphénylènediamine dont il est difficile de démontrer la présence à côté des diphénylines.

Le rendement en benzidine est fort mauvais d'après ce procédé, il ne dépasse pas 20 à 25⁰/₁₀.

Transposition de la métahydrazodiméthylaniline.

En parlant de la métahydrazodiméthylaniline, nous avons dit que ce corps se transpose très facilement en tetraméthyldiamidobenzidine et en bases isomères quand on le traite par des acides minéraux.

Pour cela il n'est pas nécessaire d'isoler préalablement la métahydrazodiméthylaniline. On peut ajouter de l'acide directement à la solution alcoolique de ce corps telle qu'elle résulte de la réduction de la métanitrodiméthylaniline.

Il est même avantageux de ne pas séparer cette solution du mélange de zinc et d'oxyde de zinc qu'elle contient, car la métahydrazodiméthylaniline étant peu soluble dans l'alcool, il faudrait de nombreuses extractions avec des quantités relativement fortes d'alcool pour effectuer la séparation sans trop de pertes.

Or pendant ces extractions la hydrazodiméthylaniline aurait le temps de s'oxyder en partie à l'état d'azodiméthylaniline et il faudrait ajouter à l'acide destiné à effectuer la transposition une certaine quantité de sel d'étain pour réduire l'azodiméthylaniline.

Pour préparer la tetraméthyldiamidobenzidine on commence donc par faire de la hydrazodiméthylaniline tout à fait comme nous l'avons indiqué pour la préparation de l'azodiméthylaniline, puis, la réaction terminée, on ajoute au produit de la réaction 550 gr d'acide chlorhydrique pour la portion de 100 gr de nitrodiméthylaniline.

L'addition doit se faire en plusieurs fois pour éviter une réaction trop vive, mais cependant assez vite pour que l'hydrazodiméthylaniline n'ait pas le temps de s'oxyder.

On chauffe encore pendant un quart d'heure, puis on refroidit et on verse la solution froide dans un litre d'ammoniaque.

La tetraméthyldiamidobenzidine se précipite en entraînant un peu d'oxyde de zinc, les diphénylines isomères et la diméthylmétaphénylènediamine restent dans les eaux-mères.

Nous verrons par la suite comment on peut les extraire.

La benzidine brute est recristallisée de l'alcool, elle est tout de suite presque pure. Pour l'avoir entièrement pure, on

n'a qu'à la recristalliser d'un mélange de benzine et de ligroïne, ou au besoin la purifier par le chlorhydrate (voir plus haut).

Le rendement en benzidine est de près de 60%, celui en bases solubles de près de 25% du rendement théorique en benzidine.

La tetraméthyldiamidobenzidine ainsi obtenue cristallise en belles aiguilles incolores fondant à 165,5—166°.

Elle est très peu soluble dans l'eau, peu dans la ligroïne, assez dans l'alcool, très soluble dans la benzine.

L'analyse confirme la formule supposée :

0 gr 2068 de base donnèrent 39 ccm d'N à 741 mm de pression barométrique et 14°.

0 gr 2040 de base donnèrent 0 gr 5321 de CO₂ et 0 gr 1493 de H₂O.

Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₂ N ₄
C 71,13%	71,11%
H 8,17%	8,14%
N 21,14%	20,74%

L'acide nitreux la transforme en une espèce de brun de Bismark, c'est là une réaction caractéristique pour cette base, car, quand on ajoute une goutte d'une solution de nitrite de soude à une solution acide d'un sel de la base, on voit apparaître une coloration violette intense qui passe assez rapidement au brun jaunâtre.

Ce brun de Bismarck se forme même quand on travaille en solution très acide; dès que la quantité de nitrite dépasse la proportion d'une molécule il y a un fort dégagement d'azote. Il ne paraît pas possible de diazoter la base.

Quand on fait tomber goutte à goutte la quantité théorique d'une solution de nitrite de soude dans une solution bouillante et très acide du sulfate de la base, on obtient un corps qui, d'après toutes ses propriétés, paraît être le diphénole correspondant.



Ce corps est soluble dans les alcalis, très peu soluble dans tous les autres dissolvants et n'a aucune tendance à cristalliser, bien qu'il ne soit pas goudronneux.

Traité par de l'acide nitreux, il se transforme en un dérivé nitrosé vert.

Le rendement étant fort mauvais et le corps peu engageant je n'en ai pas poursuivi l'étude.

La tetraméthylamidobenzidine se copule avec des dérivés diazoïques en donnant deux séries de nouveaux colorants dont nous nous occuperons par la suite.

En traitant la base par de l'anhydride acétique, on obtient un corps jaune fusible au-dessous de 100° , un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, pour ainsi dire insoluble dans la benzine et rebelle à toute cristallisation.

Un essai de condensation avec le tetraméthylamidobenzhydrol ne donna pas de résultat positif.

Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline réagit avec la base en donnant un colorant vert qui, quand on le chauffe, donne un nouveau colorant violet dont je parlerai dans la suite.

Par méthylation de la base on obtient, selon les conditions, toute une série de corps différents sur lesquels je reviendrai plus tard.

La tetraméthylamidobenzidine se dissout facilement dans les acides en donnant des sels.

Le chlorhydrate $C_{16} H_{22} N_4 \cdot 4 H Cl$,

préparé en dissolvant la base dans un léger excès d'acide chlorhydrique concentré et en précipitant le sel formé par de l'alcool et de l'éther, cristallise en fines aiguilles incolores groupées en touffes.

Il est très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool.

En additionnant une solution de ce sel de chlorure de platine, on n'observe d'abord aucun précipité, peu à peu il se forme un précipité jaune verdâtre qui paraît être décomposé par le lavage.

0 gr 8915 de sel donnèrent 1 gr 2369 Ag Cl

Trouvé Calculé pour $C_{16} H_{22} N_4 \cdot 4 H Cl$

Cl 34,32% 34,13%

Bromhydrate $C_{16} H_{22} N_4 \cdot 4 H Br$

Préparé comme le chlorhydrate. Prismes incolores, très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool.

0 gr 7115 de sel donnèrent 0 gr 8950 de Ag Br

Trouvé Calculé pour $C_{16} H_{22} N_4 \cdot 4 H Br$

Br 53,52% 53,87%

Sulfate $C_{16} H_{22} N_4 \cdot 2 H_2 SO_4$

On dissout la base dans de l'alcool, on y ajoute un léger excès d'acide sulfurique concentré et on précipite le sel obtenu par de l'éther.

Petits cristaux incolores, extrêmement solubles dans l'eau, peu dans l'alcool.

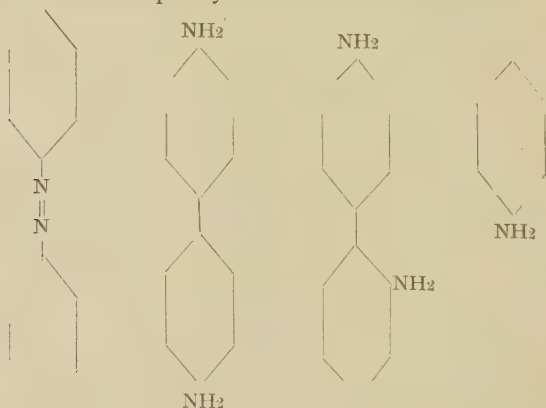
Trouvé Calculé pour $C_{16} H_{22} N_4 \cdot 2 H_2 SO_4$

$H_2 SO_4$ 42,31% 42,06%

L'oxalate est également extrêmement soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool, de sorte qu'il est difficile de le séparer de l'acide oxalique en excès.

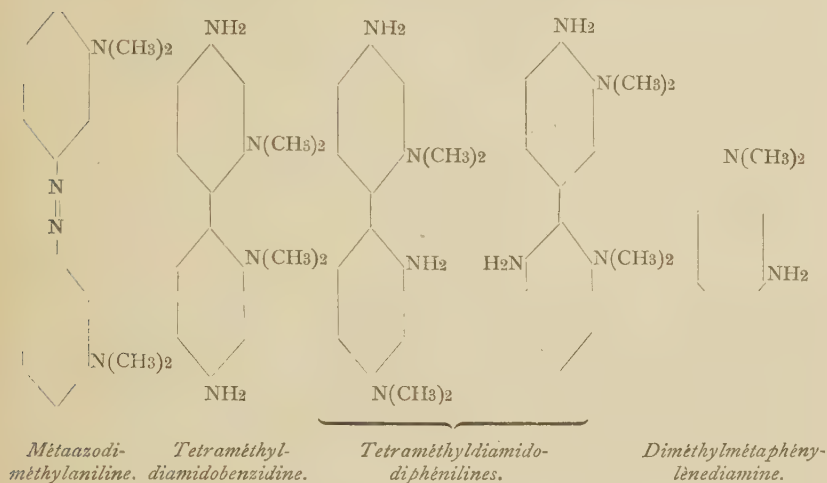
Diphénylines.

En réduisant de l'azobenzol *Schultz et Schmidt* (Ann. 207, 330) ont obtenu la diphényline à côté de benzidine et d'aniline.



Azobenzol Benzidine Diphényline Aniline

Lors de la réduction de la métaazodiméthylaniline, il pourrait par conséquent se former, à côté de la benzidine que je viens de décrire et de diméthylmétaphénylènediamine deux diphénylines isomères :



Pour rechercher ces bases, j'ai extrait par du toluène les eaux-mères alcalines de la préparation de la tetraméthyldiamidobenzidine, puis la solution toluénique par de l'acide chlorhydrique dilué et j'ai concentré la solution brune, possédant une belle fluorescence bleue, jusqu'à consistance sirupeuse.

Abandonné à lui-même pendant plusieurs semaines ce sirop finit par se prendre en cristaux. J'ai séparé les cristaux du sirop en les exprimant fortement dans un linge, puis en les pressant dans du papier à filtrer, je les ai redissous dans de l'eau et j'ai précipité la solution aqueuse par de l'ammoniaque, en ayant soin de ne pas laisser la température s'élever.

J'ai obtenu ainsi un précipité floconneux blanc qui se colore rapidement en violet à l'air.

Le sirop restant fut à son tour dilué avec de l'eau et précipité par de l'ammoniaque dans les mêmes conditions. Il donna un précipité ressemblant beaucoup à celui obtenu en précipitant la solution des cristaux, mais cependant moins propre et légèrement pâteux.

Tous les essais faits pour faire cristalliser les bases précipitées sont restés sans succès. Les bases se dissolvent facilement dans l'alcool et dans la benzine, peu dans la ligroïne, mais ne cristallisent pas de ces solutions par le refroidissement. Quand on laisse les solutions s'évaporer dans le vide, on finit par obtenir une masse noire, pâteuse, peu engageante.

Il fallait donc renoncer à obtenir les bases à l'état de pureté et se contenter de préparer le chlorhydrate pur.

La base provenant du chlorhydrate cristallisé fut, dans ce but, dissoute dans de l'alcool, la solution additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique et le chlorhydrate précipité par de l'éther.

Il se précipite sous forme d'aiguilles groupées en touffes qui, recristallisés de l'alcool, sont entièrement blanches et pures.

Ce sel est très soluble dans l'eau, peu dans l'alcool.

La base provenant du sirop, traitée de même, donne un précipité moitié solide, moitié liquide, ressemblant à du miel, dont on peut encore tirer un peu de chlorhydrate cristallisé blanc en le traitant plusieurs fois alternativement par de l'alcool et par de l'éther.

La base précipité de ce chlorhydrate fondait un peu au-dessus de 100°, mais pas nettement.

La méthode de purification assez compliquée, le faible rendement en sel cristallisé et les nombreux essais infructueux entrepris pour purifier la base qui m'ont fait perdre beaucoup de substance, ne m'en ont laissé que tout juste la quantité nécessaire pour l'analyse.

Les chiffres obtenus paraissent concorder avec la formule $C_{16}H_{22}N_4 \cdot 4HCl + 4H_2O$.

0 gr 2022 de substance donnèrent 20,3 cc d'N à 744 mm de pression barométrique et 20,5°

0 gr 2062 de substance donnèrent 20,9 cc d'N à 753 mm de pression et 18°

0 gr 5492 de substance donnèrent 0 gr 2223 d'Ag Cl.

Trouvé 1	Trouvé 2	Calculé pour $C_{16} H_{22} N_4 \cdot 4 HCl + 4 H_2O$
N 11,21%	11,59%	11,47%
HCl 30,48%		30,04%

Faute de substance je n'ai pas pu vérifier l'exactitude de ces résultats, mais l'analogie frappante qui existe entre les réactions de cette base et celle de la tetraméthyldiamidobenzidine parle tout à fait en faveur de la supposition qu'il s'agit d'une base isomère, d'une diphényline.

Le point de fusion relativement bas et la tendance à goudronner à l'air sont autant d'analogies avec la diphényline qui fond à 45°, tandis que la benzidine fond à 122°.

Une anomalie c'est que la benzidine typique est soluble dans l'eau et la diphényline typique insoluble, tandis que dans notre cas ce serait la benzidine qui serait à peu près insoluble dans l'eau et la diphényline qui y serait soluble.

Quant à savoir si la diphényline obtenue est unique ou un mélange des deux diphénylines théoriquement possibles, quelle serait, dans le premier cas, sa constitution et si la base isomère possible se retrouverait dans les eaux-mères alcooliques éthérées de la purification de la base provenant du chlorhydrate sirupeux — ce sont autant de questions que je n'ai pas pu résoudre faute de substance.

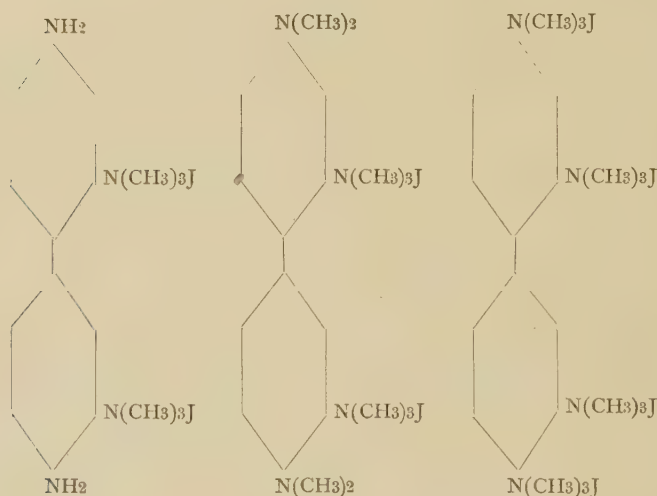
Quand on additionne la solution acide du chlorhydrate de la diphényline d'une goutte de nitrite de soude, on obtient une coloration brun-jaunâtre passant au brun rougeâtre.

Comme la benzidine, la diphényline se copule avec les dérivés diazoïques, les colorants obtenus sont plus riches et plus foncés que ceux obtenus avec la benzidine.

La tetraméthyldiamidodiphényline donne avec la nitrosodiméthylaniline un colorant tirant en bleu sur coton mordancé en tannin, mais tirant à peine sur coton non mordancé, tandis que le violet obtenu de la même façon avec la benzidine correspondante tire fort bien sur coton non mordancé —, un argument en plus en faveur des constitutions attribuées à ces bases,

Méthylation de la Tetraméthyldiamidobenzidine.

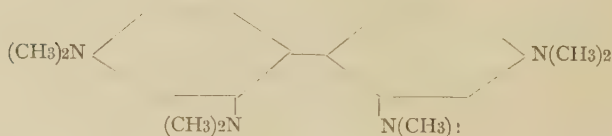
En méthylant la tetraméthyldiamidobenzidine on obtient, selon les conditions, les corps suivants :



*Dijodométhylate de la
Tétraméthyldiamido-
benzidine.*

*Dijodométhylate-Tetrajodométhylate
de l'Octométhyldiamidobenzidine.*

De plus on peut, dans de certaines conditions, obtenir l'octométhyldiamidobenzidine.



Dijodométhylate de la Tetraméthyldiamidobenzidine.



13 gr 5 de tetraméthyldiamidobenzidine et

15 gr de jodure de méthyle sont dissous dans de l'alcool méthylique.

La réaction commence déjà à froid, la liqueur s'échauffe assez fortement et on n'a plus qu'à terminer la réaction en chauffant pendant une demi-heure, à peu près, au bain-marie. Par le refroidissement il se dépose de longues aiguilles jaunes.

On les traite d'abord par de l'acide sulfureux pour leur enlever l'excès d'iode, puis on les recristallise de l'eau bouillante.

On obtient ainsi le jodométhylate pur sous forme de belles aiguilles incolores assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool.

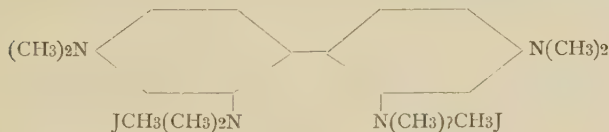
L'oxyde d'argent humide fraîchement précipité lui enlève l'iode en mettant la base ammonium correspondante en liberté.

On peut l'obtenir à l'état de pureté en évaporant la solution aqueuse au bain-marie d'abord, dans le vide ensuite, et en recristallisant le dépôt cristallin blanc de l'alcool.

0 gr 7843 de jodométhylate donnèrent 0 gr 6690 d'Ag J

Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{16} \text{H}_{22} \text{N}_4 \cdot 2 \text{CH}_3 \text{J}$
J 46,10%	45,85%

Dijodométhylate de l'Octométhyldiamidobenzidine.



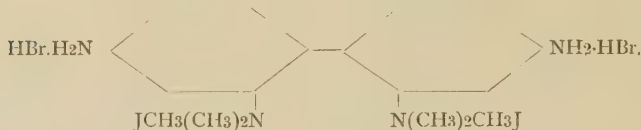
On peut préparer ce corps en partant, soit du dijodométhylate de la tetraméthyldiamidobenzidine, soit directement de celle-ci.

Le premier procédé est plus long, mais mène directement à un produit pur.

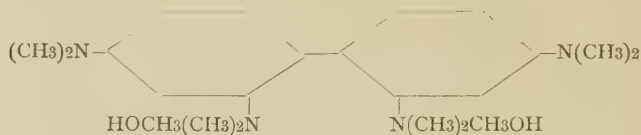
Voici comment on procède :

Le dijodométhylate de la tetraméthyldiamidobenzidine est dissous dans un léger excès d'acide bromhydrique et le bromhydrate formé précipité par de l'alcool et de l'éther.

C'est probablement

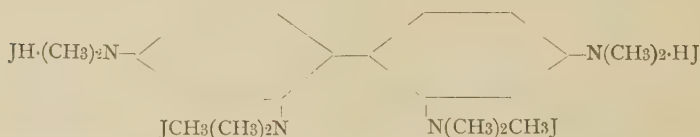


Ce corps est chauffé en tube scellé à 100° pendant trois heures avec la quantité théorique d'alcool méthylique. Après refroidissement le contenu du tube est soumis à l'action de l'acide sulfurique pour lui enlever l'excès d'iode, puis traité par de l'ammoniaque pour enlever l'acide bromhydrique et finalement dissous dans de l'eau bouillante et laissé digérer avec de l'oxyde d'argent humide fraîchement précipité. On obtient ainsi une solution de la base ammonium correspondante



qui, évaporée, abandonne celle-ci sous forme de petites aiguilles incolores que l'on peut purifier par des cristallisations répétées de l'alcool.

Quand on la traite par de l'acide jodhydrique en excès, cette base donne l'jodhydrate du dijodométhylate de l'octométhyldiamidobenzidine



qui, traité par un excès d'ammoniaque, donne enfin le jodométhylate demandé.

Quand on veut préparer ce corps en partant de la tetraméthyldiamidobenzidine, il faut chauffer à 100° en tube scellé pendant trois heures

13 gr 5 de tetraméthyldiamidobenzidine avec

43 gr de jodure de méthyle,

11 gr de carbonate de soude et

50 ccm d'alcool méthylique.

Le produit de la réaction est purifié comme d'ordinaire.

C'est le dijodométhylate de l'octométhyldiamidobenzidine, mais souillé d'une certaine quantité de tetrajodométhylate d'octométhyldiamidobenzidine et de dijodométhylate d'octométhyldiamidobenzidine, dont il ne peut être que difficilement débarrassé par des cristallisations systématiques de l'eau bouillante.

A l'état pur, il forme de longues aiguilles incolores qui fondent vers 190° en se décomposant. Il est soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide.

1 gr 8948 de substance donnent 1 gr 4624 d'Ag J

Trouvé

Calculé pour $C_{20} H_{30} N_4 \cdot 2 CH_3 J$

J 41,71%

41,64%

Tetrajodométhylate de l'octométhyldiamidobenzidine.



Ce corps se forme chaque fois que l'on chauffe de la tetraméthyldiamidobenzidine avec un excès de jodure de méthyle et la quantité théorique de carbonate de soude en tube scellé à 100° pendant quelques heures, à côté du jodométhylate que je viens de décrire dont on peut le séparer en se basant sur sa solubilité bien plus considérable dans l'eau froide.

Cependant il paraît se former difficilement, ou bien se décomposer facilement, car le chiffre le plus haut en

jode que j'ai pu obtenir était de 54,05%, tandis que la théorie en demande 56,92%.

Ce jodométhylate forme de belles aiguilles blanches soyeuses, très brillantes, très solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'eau froide; il fond avec décomposition vers 205°.

Octométhylldiamidobenzidine.



L'octométhylldiamidobenzidine est malheureusement fort difficile à obtenir par méthylation de la tetraméthylldiamidobenzidine, car quelles que soient les conditions dans lesquelles on travaille, il se forme toujours de préférence l'un des jodométhylates décrits. Il est vrai que les bases ammonium correspondant aux jodométhylates de l'octométhylldiamidobenzidine devraient se décomposer en alcool méthylique et en octométhylldiamidobenzidine. Mais ces bases sont très stables, et même quand on les chauffe avec un excès d'eau pendant plusieurs heures à 200° en tube scellé, elles ne se décomposent pas sensiblement. Chauffées au bain d'huile, elles se décomposent vers 150°, mais alors complètement.

J'ai cependant réussi à obtenir des traces de cette base à côté de sels de bases ammonium que je n'ai pas étudiées davantage, en chauffant le bromhydrate ou mieux le bromhydratesulfate de la tetraméthylldiamidobenzidine avec la quantité théorique d'alcool méthylique à 100° pendant trois heures.

En additionnant d'ammoniaque la dissolution aqueuse du produit de réaction, on obtient un précipité blanc qui cristallise de l'alcool en aiguilles fusibles à 176—178°.

Il est fort regrettable que, faute de substance, je n'ai pas pu continuer l'étude de ce corps intéressant.

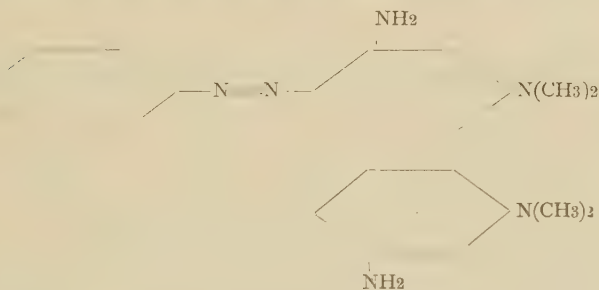
Je crois cependant pouvoir affirmer que c'était réellement l'octométhyldiamidobenzidine, car l'acide nitreux le transforme en un dérivé nitrosé vert.



Copulation de la Tetraméthyldiamidobenzidine avec le diazobenzol.

La tetraméthyldiamidobenzidine se copule facilement avec une et avec deux molécules de diazobenzol en donnant des colorants analogues aux chrysoïdines.

Monophénylazotetraméthyldiamidobenzidine.



5 gr 4 de tetraméthyldiamidobenzidine sont dissous dans 22 ccm d'acide chlorhydrique dilué 1 : 4 et dans 50 ccm d'eau, puis on ajoute, en refroidissant bien, la solution hydrique suivante :

1 gr 9 d'aniline dissous dans 44 ccm d'acide chlorhydrique dilué 1—4 et 50 ccm d'eau et diazotés avec 20 ccm d'une solution normale ($\frac{71}{1000}$) de nitrite de soude, et enfin 40 ccm d'une solution à 20⁰/₀ d'acétate de soude.

Le liquide se colore en brun foncé, après une demi-heure de repos on le précipite avec de l'ammoniaque, on filtre et

on lave le précipité avec de l'eau d'abord, de l'alcool tiède ensuite; enfin on le sèche, on le redissout dans de la benzine et on précipite la solution benzénique par de la ligroïne.

Aiguilles oranges microscopiques fondant à 220—221°, très solubles dans la benzine, peu dans l'alcool et dans la ligroïne.

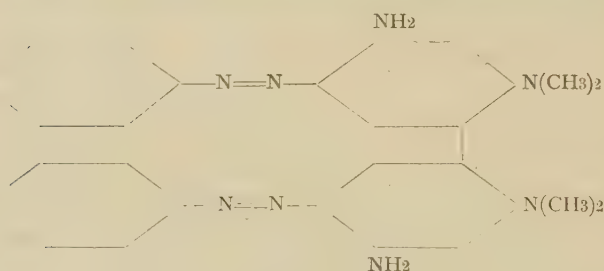
Ce corps se comporte vis-à-vis des acides comme les chrysoïdines, il se dissout en rouge dans les acides concentrés, mais ses sels sont bruns.

Il teint la soie, la laine et le coton mordancé en tannin, en des nuances brunes assez agréables, mais ne teint pas le coton non mordancé.

0 gr 1593 de substance donnèrent 39,0 ccm d'N à 756 mm de pression barométrique et 20,5°.

Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{27}N_6$
N 22,66%	22,45%

Diphényldisazotetraméthyldiamidobenzidine



se prépare comme le dérivé monosubstitué que je viens de décrire, mais en prenant deux molécules de chlorure de diazobenzol au lieu d'une seule.

Cristaux microscopiques rouges ressemblant beaucoup comme propriétés au dérivé monosubstitué précédent.

Les bruns obtenus par teinture au moyen de ce colorant sont sensiblement plus rouges que ceux obtenus avec le précédent. 0 gr 1952 de substance donnèrent 40,4 ccm d'N à 753 mm de pression barométrique et 20°.

0 gr 1822 de substance donnèrent 37,6 ccm d'N à 752 mm de pression barométrique et 22°.

Trouvé 1	Trouvé 2	Calculé pour $C_{28} H_{32} N_8$
N 23,40%	23,12%	23,43%

Chloroplatinate $C_{28} H_{32} N_8 \cdot 4 H Cl \cdot Pt Cl_4$

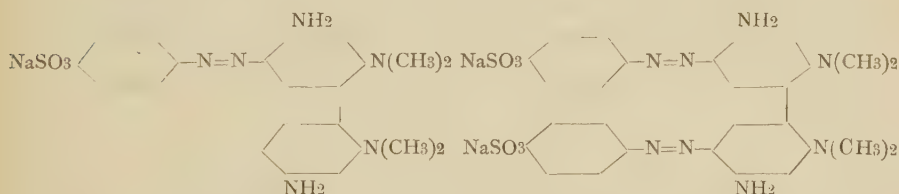
Précipité cristallin rouge-brun, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

0 gr 1395 de chloroplatinate donnèrent 0 gr 0291 de Pt.

Trouvé	Calculé pour $C_{28} H_{32} N_8 \cdot 4 H Cl \cdot Pt Cl_4$
Pt 20,79	20,24

**Copulation de la Tetraméthyldiamidobenzidine
l'acide diazobenzolsulfonique.**

Quand on copule la tetraméthyldiamidobenzidine avec une ou avec deux molécules d'acide diazobenzolsulfonique, on obtient des dérivés sulfonés des chrysoïdines que je viens de traiter.



Ce sont des colorants bruns, très solubles dans l'eau, qui teignent comme les chrysoïdines non sulfonées, mais sensiblement moins fort, surtout sur coton mordancé et sur soie, sur laine la différence est moins sensible.

**Copulation de la Tetraméthyldiamidodiphényline avec le
Diazobenzol et avec l'acide diazobenzolsulfonique.**

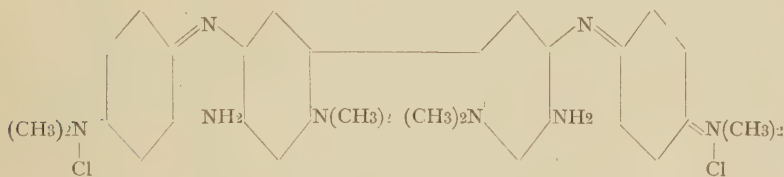
En copulant la tetraméthyldiamidodiphényline avec une ou avec deux molécules de diazobenzol ou d'acide diazobenzolsulfonique, on obtient des colorants en tous points analogues à ceux que je viens de décrire, mais donnant à proportions égales des teintes plus riches et plus foncées.

Witt a trouvé que cette réaction est commune à toutes les métadiamines, pourvu que l'un des NH_2 au moins ne soit pas substitué: comme la tétraméthyldiamidobenzidine et la tétraméthyldiamidodiphényline rentrent dans cette catégorie, je pouvais m'attendre à obtenir par l'action de la nitrosodiméthylaniline des indamines et des azines toutes analogues au bleu et au rouge de toluylène.

Ces colorants étaient intéressants parce qu'ils pouvaient me servir à apporter un nouvel appui pour la constitution de ces bases, car il est connu que les dérivés de la benzidine ont la propriété curieuse de teindre directement le coton non mordancé, tandis que les dérivés de diphényline ne le teignent pas.

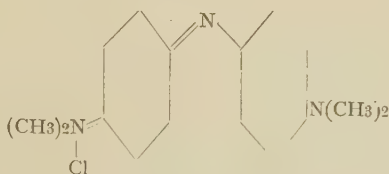
Indamine.

En mélangeant des solutions acétiques d'une molécule de tétraméthyldiamidobenzidine et de trois molécules de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, on obtient une solution verte contenant sans doute l'indamine ayant la constitution suivante:



En solution aqueuse ce colorant ne se forme pas.

En examinant la formule de ce corps, on voit que l'on pourrait le considérer comme formé en unissant deux



Vert de Bindschedler

Il n'est pas nécessaire de passer par l'indamine pour préparer l'azine, on peut plus simplement procéder comme suit : 5 gr 4 de tetraméthyldiamidobenzidine sont dissous dans 45 ccm d'acide chlorhydrique dilué 1—4, puis la solution est étendue d'eau à 150 ccm.

D'un autre côté, on délaie dans 100 ccm d'eau le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline provenant de 7,5 gr de diméthylaniline.

On mélange les deux solutions et on fait bouillir le tout pendant une demi-heure.

Après refroidissement, la solution violette obtenue est précipitée par du sel marin et le colorant purifié en le redissolvant dans de l'eau et le reprécipitant par du sel marin.

On peut aussi ajouter du chlorure de zinc à la solution avant de précipiter par le sel marin, afin d'obtenir le chlorozincate du colorant qui se précipite plus facilement que le chlorhydrate.

Le chlorozincate forme des morceaux violets ayant à la surface des reflets vert cantharide rappelant un peu, comme aspect, le violet d'aniline; le chlorhydrate forme une poudre bleue; les deux se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool avec une superbe coloration héliotrope.

Ce colorant teint le coton non mordancé, le coton mordancé en tannin et la soie en un bleu violet vif.

Il ne teint pour ainsi dire pas du tout la laine.

Action de la Nitrosodiméthylaniline sur la Tetraméthyldiamidodiphényline.

La tetraméthyldiamidodiphényline donne avec la nitrosodiméthylaniline des colorants tout analogues à ceux obtenus au moyen de la tetraméthyldiamidobenzidine.

Mais l'azine obtenue au moyen de cette base se distingue essentiellement de celle obtenue au moyen de la base benzdinique par ses propriétés tinctoriales.

Elle donne sur coton mordancé un bleu assez vif, sur soie un bleu noir intense et ne teint pour ainsi dire pas la laine et le coton non mordancé.

Le fait que ce colorant ne teint pas le coton paraît un nouvel argument à l'appui de la constitution que j'attribue à cette diphényline.

RÉDUCTION DE LA PARANITRODIMÉTHYLANILINE.

La paranitrodiméthylaniline donne par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique de la diméthylparaphénylènediamine (*Weber*, Ber. X (1877) 760).

Les réducteurs alcalins agissent comme sur la métanitrodiméthylaniline, mais moins nettement et beaucoup moins énergiquement.

Paraazoxydiméthylaniline.

La paraazoxydiméthylaniline fut en premier lieu décrite par *Schraube* (Ber. VII (1875) 619), qui la prépara en réduisant la nitrosodiméthylaniline avec de la potasse alcoolique.

Il est assez probable qu'il n'obtint jamais ce corps à l'état de pureté absolue, car il le décrit comme cristallisant en aiguilles brunes et n'en indique pas le point de fusion.

O. Fischer et Wacker (Ber. XXI (1888) 2612) préparèrent ce même corps en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur de la phénylhydrazine en solution étherée; en solution alcoolique ils obtinrent dans les mêmes conditions comme produit secondaire une paraazodiméthylaniline, dont nous aurons à nous occuper par la suite.

D'après eux, la paraazoxydiméthylaniline cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 236°; c'est ainsi que je l'ai obtenue dans tous mes essais de réduction.

Pour réduire la paranitrodiméthylaniline par la poudre de zinc et l'alcali en solution alcoolique, il faut prendre un grand excès tant de poudre de zinc que de potasse et faire bouillir pendant fort longtemps.

On obtient dans ces conditions, avec un assez mauvais rendement, un mélange d'azoxy et d'azodiméthylaniline à côté de diméthylparaphénylènediamine.

On peut aussi, avec le même résultat, réduire la paranitrodiméthylaniline avec de la potasse alcoolique, du méthylate de sodium ou de l'amalgame de sodium.

L'azoxy- et l'azodiméthylaniline peuvent être isolées des produits de ces réductions en les séparant par des cristallisations fractionnées de la benzine, car l'azoxydiméthylaniline est beaucoup plus soluble dans ce dissolvant que l'azodiméthylaniline.

Ce qui rend la réduction modérée de la paranitrodiméthylaniline difficile, c'est sa faible solubilité dans l'alcool; il en faut près de quarante parties pour la dissoudre et dans des solutions aussi diluées la réduction se fait mal. Elle se fait encore plus mal quand on travaille avec moins d'alcool, car le dérivé nitré non dissous s'attaque très difficilement; il faut un grand excès d'hydrogène naissant pour le réduire, et dans ces conditions la réduction va trop loin.

Il est par conséquent beaucoup plus pratique de partir de la nitrosodiméthylaniline quand on veut préparer la para-azoxydiméthylaniline, d'autant plus que ce corps est plus facilement accessible que la paranitrodiméthylaniline.

Le meilleur procédé à suivre alors est celui de Schraube, qui donne des rendements assez satisfaisants et mène rapidement à un produit pur.

Je pensais pouvoir l'améliorer en remplaçant la potasse alcoolique par le méthylate de sodium et le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline par la base libre; il n'en est rien.

Le rendement est bien inférieur, même en ne chauffant que légèrement et en introduisant la nitrosodiméthylaniline peu à peu au fur et à mesure qu'elle est réduite, il se forme de la diméthylamine et d'assez fortes quantités d'un corps brun soluble dans l'alcali qui, d'après toutes ses propriétés, paraît être de l'azoxyphénol.

On peut encore réduire la nitrosodiméthylaniline avec des rendements satisfaisants en solution dans de l'alcool dilué par

de la poudre de zinc et de la soude caustique, mais l'azoxydiméthylaniline obtenue est souillée d'une assez forte proportion de paraazodiméthylaniline, dont il faut la séparer par de longues et ennuyeuses cristallisations de la benzine, qui rendent l'avantage de ce procédé illusoire.

Je n'ai rien à ajouter aux données de Schraube et de Fischer et Wacker, en ce qui concerne les propriétés de la paraazoxydiméthylaniline.

Paraazodiméthylaniline.

La paraazodiméthylaniline peut être obtenue en réduisant énergiquement la paranitrodiméthylaniline, la nitrosodiméthylaniline ou la paraazoxydiméthylaniline.

Il est préférable sous tous les rapports de partir de cette dernière.

La réduction modérée de la paraazoxydiméthylaniline présente les mêmes difficultés que celle de la paranitrodiméthylaniline, et pour la même raison, car elle est, elle aussi, très peu soluble dans l'alcool.

Il faut chauffer pendant fort longtemps avec un fort excès (moitié son poids) de potasse caustique et de poudre de zinc.

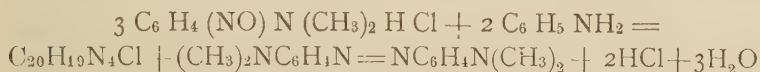
On obtient la paraazodiméthylaniline soit pure, soit mélangée d'azoxydiméthylaniline non attaquée, selon que l'on pousse la réduction plus ou moins loin.

Dans le premier cas, il se forme beaucoup de diméthylparaphénylènediamine et le rendement en azo ne dépasse guère 25—30% du rendement théorique; dans le second cas, les cristallisations nécessaires pour purifier l'azo obtenu en diminuent notablement le rendement.

La paraazodiméthylaniline ainsi obtenue cristallise en belles aiguilles oranges possédant un reflet bleu d'acier et fusibles à 265°.

Il s'agissait de l'identifier avec une des paraazodiméthylanilines connues, car *Beilstein* (Handbuch der organ. Chemie, éd. 1890 p. 1137 et 1138) en cite plusieurs:

1° une paraazodiméthylaniline qui se forme à côté de paradiméthylphénosafranine quand on chauffe une dissolution alcoolique de molécules égales de nitrosodiméthylaniline et d'aniline (*Barbier et Vignon*, Bl. 48, 637).



Elle doit former des paillettes brunes, brillantes, fusibles à 218—220°.

2° une seconde paraazodiméthylaniline obtenue par *O. Fischer et Wacker* (Ber. XXI (1888) 2612) en faisant réagir de la nitrosodiméthylaniline sur de la phénylhydrazine en solution éthérée. Aiguilles rouge-brique fusibles à 255°.

3° enfin la diméthylanilineazyline préparée:

a) par *Lippmann et Lange* (Ber. XIII (1880) 2136) en faisant passer un courant de NO à travers une solution alcoolique de diméthylaniline.

b) par *Næling et Kohn* (Ber. XVIII (1885) 1144), en copulant le chlorure de diméthylamidoparadiazobenzol avec de la diméthylaniline en solution acétique.



Enfin c) par *Næling et Baumann* (Ber. XX (1887) 2295) en méthylant la paraamidobenzolparaazodiméthylaniline.

Comme il ne peut théoriquement y avoir qu'une seule paraazodiméthylaniline, je me suis décidé à identifier en même temps que le mien les produits de *Barbier et Vignon* et de *O. Fischer et Wacker*.

Avant de traiter ce sujet, je mentionnerai en passant une erreur qui s'est glissée dans l'article du livre de *Beilstein* concernant les azylines.

Il y est dit: « In neutralen Lösungen sind sic (les azylines) unbeständig, in salzsaurer haltbar. »

La même phrase se trouve dans le travail original, mais appliquée, non pas aux azylines comme ici, pour lesquelles

elle n'est pas vraie, mais bien aux sels doubles de ces bases avec les chlorures de Pt, Au, Fe, Zn, Co, etc.

Les azylines sont parfaitement stables en solutions neutres ou alcalines, mais elles sont attaquées plus ou moins facilement quand on les chauffe longuement avec un acide minéral en excès.

Lippmann et Fleissner (M 3 (1882) 707) supposent que cela tient à l'élimination des éléments de l'ammoniaque.

J'ai eu l'occasion d'observer une décomposition analogue non pas sur une azyline proprement dite, mais sur un corps dérivant de l'azyline typique, la monoacétylparaamidobenzolazoparadiméthylaniline.

Quand on essaie de saponifier ce corps en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique, il est non pas saponifié, mais entièrement décomposé.

Mais retournons à la paraazodiméthylaniline.

Je n'ai pas réussi à obtenir la paraazodiméthylaniline de Barbier et Vignon, tout en travaillant exactement d'après leurs indications; par contre j'ai obtenu des résultats entièrement conformes à ceux décrits par O. Fischer et Wacker en répétant leur travail.

Le produit obtenu: des aiguilles oranges ayant un reflet bleu d'acier et le point de fusion 255° , ressemblait absolument au produit de réduction de la paranitrodiméthylaniline par le zinc et la potasse alcoolique, et je crois que comme lui il se compose d'un mélange de paraazoxy et paraazodiméthylaniline.

Malheureusement ce produit ne se forme qu'en très faibles quantités dans cette réaction; Fischer lui-même a été arrêté par cela, aussi ne m'a-t-il pas été possible d'y prouver la présence de paraazoxydiméthylaniline.

J'ai réussi à faire monter le point de fusion du produit à $260-262^{\circ}$ par des cristallisations répétées, je serais certainement arrivé au point de fusion 265° , si au lieu de quelques décigrammes, j'avais disposé de quelques grammes de produit.

Néanmoins de nombreuses réactions de la diméthylaniline-azyline fort bien décrites dans le travail très complet et très consciencieux de Lippmann et Fleissner (M 4 (1883) 287), m'ont permis de constater que la base de Fischer ainsi que

celles que j'avais obtenues par réduction de la paranitrodiméthylaniline, de la paraazoxydiméthylaniline et de la nitrosodiméthylaniline sont toutes identiques entre elles et avec la diméthylanilineazyline.

Elles se comportent toutes de la même façon vis-à-vis des acides et des dissolvants; leurs sels sont absolument identiques, surtout les picrates, les ferrocyanures, les chloroplatinates et les perjodures. Ces derniers forment de belles aiguilles vertes microscopiques.

De même la forme cristalline de ces bases observée sous le microscope est la même pour toutes et fort caractéristique.

Ce sont de longs prismes tronqués par un pinacoïde incliné envers l'axe sous un angle très aigu, ce qui les fait ressembler à des aiguilles très pointues, formées de deux bandes oranges extérieures et d'une bande centrale jaune.

Propriétés tinctoriales des dérivés nitrés et azoïques de la diméthylaniline.

Les dérivés nitrés et azoïques de la diméthylaniline sont fortement colorés. La paranitro- et surtout la paraazoxydiméthylaniline partagent avec la nitrosodiméthylaniline la propriété extrêmement désagréable de teindre très fortement les mains, le linge; bref tout ce que l'on touche en un jaune extrêmement tenace, dont on ne peut se débarrasser qu'au prix de beaucoup de peine.

Il était donc intéressant d'en étudier les propriétés tinctoriales.

J'ai pu constater avant tout que les dérivés méta-substitués ne teignent pour ainsi dire pas, c'est à peine s'ils colorent la laine et la soie en des tons allant du jaune paille (nitro) au jaune orangé pâle (azoxy), l'azoxy donne les tons les plus intenses, l'azo est, comme intensité et comme nuance, la moyenne entre l'azoxy et le nitro.

Tous les trois ne tirent pas sur coton mordancé en tannin.

Les dérivés para-substitués, tout en n'ayant qu'un pouvoir colorant relativement faible, teignent la laine et la soie près

de trois fois plus fort que les dérivés méta substitués correspondants.

Sur laine et sur soie l'azoxy est de loin le plus intense, c'est un jaune impur tirant sur le brun, l'azo, qui suit comme intensité, est un jaune orangé ressemblant beaucoup à celui donné par la métaazodiméthylaniline; le nitro est un joli jaune franc.

Sur coton mordancé en tannin, le nitro donne, au sortir du bain, un jaune franc, l'azoxy un brun, l'azo un rose; quand on les lave dans de l'eau contenant un peu d'ammoniaque, tous les trois passent au jaune; après savonnage, le nitro donne un orange rougeâtre, l'azoxy un brun, l'azo un orangé jaunâtre; tous trois ternes et peu intenses.

La diméthylanilineazyline, dont je viens de parler, est un corps difficilement accessible. Le procédé de Lippmann et Fleissner qui consiste à faire passer pendant quinze jours un courant de NO dans de la diméthylaniline est, on le voit, peu expéditif et laisse à désirer comme rendement.

Le procédé de Noëlting et Kohn, qui paraît en principe le plus simple et le plus rapide, donne un produit assez impur et des rendements très faibles.

Reste le procédé de Noëlting et Baumann: la méthylation de la paraamidobenzolparaazodiméthylaniline.

Ce corps a été préparé en premier lieu par Meldola (Soc 45,47) en réduisant la paranitrobenzolparaazodiméthylaniline obtenue en copulant le chlorure de paranitrodiazobenzol avec de la diméthylaniline par le sulfhydrate d'ammonium.

Plus tard Noëlting et Baumann le préparèrent en réduisant la même paranitrobenzolparaazodiméthylaniline, mais obtenue cette fois par nitration du diméthylamidoazobenzol. Les deux modes de préparation sont longs et la réduction du groupe NO₂ délicate, il était donc tout indiqué de copuler directement la paraphénylènediamine ou, comme celle-ci se

diazote mal, l'acétylparaphénylènediamine avec de la diméthylaniline.

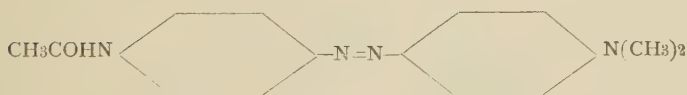
Nietski (Ber. XVII (1884) 343) avait déjà copulé l'acétylparaphénylènediamine avec l'aniline.

Le dérivé ainsi obtenu donne, après désacétylation, la paraazoaniline préparée antérieurement par *Mixter* (Amer. chem. Journal 5, 282—286) qui pourrait, elle aussi, donner de la diméthylanilineazyline par méthylation.

De plus *Wallach* (Ann. 234, 363) a préparé l'amidobenzolmétaazodiméthylaniline isomère en copulant l'acétyle métaphénylènediamine diazotée avec de la diméthylaniline et en désacétylant le dérivé obtenu par de l'acide sulfurique dilué.

Il était donc à supposer que la préparation de l'amidobenzolparaazodiméthylaniline par copulation de l'acétyle para-phénylènediamine et de la diméthylaniline et par saponification du dérivé acétylé obtenu ne ferait pas de difficultés.

Acétylparaamidobenzolparaazodiméthylaniline.



J'ai suivi les indications du brevet de la Bad. Anilin- und Sodafabrik (DRP 42,011 classe 22, du 21 Février 1887) pour la diazotation de l'acétylparaphénylènediamine.

- 15 gr d'acétylparaphénylènediamine furent dissous dans un mélange de
- 45 gr d'acide chlorhydrique et de
- 200 ccm d'eau; j'y ai alors ajouté
- 200 gr de glace et peu à peu
- 50 ccm d'une solution double normale de nitrite de sodium, en maintenant la température au dessous de 0°.

La diazotation se fait lentement, mais bien et régulièrement; il fallut trois quarts d'heure pour la terminer.

J'ai alors versé la solution du dérivé diazoïque obtenu, dans la solution bien froide de

12 gr de diméthylaniline dans

10 gr acide chlorhydrique

100 ccm d'eau, puis j'ai ajouté peu à peu une solution de

75 gr d'acétate de sodium dans

200 ccm d'eau et j'ai laissé reposer le tout pendant une nuit dans un endroit frais, après l'avoir remué pendant quelques heures.

La copulation se fit extrêmement lentement. Le lendemain matin, j'ai pu encore démontrer la présence de diazo non copulé dans le bain. J'ai alors chauffé le tout au bain-marie pendant une demi-heure afin de terminer la réaction, puis j'ai filtré et lavé le précipité brun qui s'était formé.

Après avoir été traité par du noir animal et recristallisé de l'alcool, le produit fondait à 217° , le point de fusion indiqué par Meldola pour l'acétylparaamidobenzolparaazodiméthylaniline, qu'il avait préparée en acétylant le dérivé azoïque non acétylé correspondant.

Le rendement laissait à désirer. Il n'y avait guère que 40⁰/₀ du rendement indiqué par la théorie, car une partie du diazo ne s'était pas copulée et avait goudronné une partie du produit en se décomposant.

Peut-être pourrait-on améliorer le rendement en changeant les conditions de l'expérience.

Ayant obtenu l'acétylparaamidobenzolparaazodiméthylaniline, je voulais la saponifier pour préparer le dérivé non acétylé correspondant qui, par méthylation, devait me donner la diméthylanilineazyline.

J'ai chauffé pour cela 4 gr du dérivé acétylé avec 1 gr de potasse caustique et 50 ccm d'alcool au bain-marie pendant une vingtaine de minutes. L'opération terminée, j'obtins des cristaux oranges ne présentant aucun des caractères caractéristiques de la paraamidobenzolparaazodiméthylaniline; purifié par des cristallisations répétées, ce corps formait des aiguilles orangées, fondant à $224-224,5^{\circ}$.

Toutes les réactions de ce corps tendaient à faire supposer que c'était tout simplement de l'acétylparaamidobenzolparaazodiméthylaniline non pas désacétylée, mais purifiée par le traitement à la potasse alcoolique.

L'analyse confirma cette manière de voir.

0 gr 1946 de substance donnèrent 35,7 ccm d' N à 741 mm de pression barométrique et 22° .

Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{18}N_4O$
N 19,85	20,24

On ne change rien à ce résultat, en prolongeant l'action de la potasse. Il fallait donc essayer de désacétyler au moyen de l'acide chlorhydrique.

La base acétylée se dissout, bien qu'avec difficulté, dans un excès d'acide chlorhydrique en donnant une solution rouge violacée dont on peut séparer le chlorhydrate sous forme d'aiguilles plates qui paraissent sous le microscope arrondies aux deux bouts.

Ce sel est décomposé par l'eau. Il n'est stable qu'en présence d'un fort excès d'acide.

Quand on chauffe pendant longtemps une solution acide de ce chlorhydrate, on voit, à un moment donné, la coloration rouge-violacée-vive passer à l'orangé sale.

Si l'on précipite alors la solution par de l'ammoniaque, on obtient une masse goudronneuse.

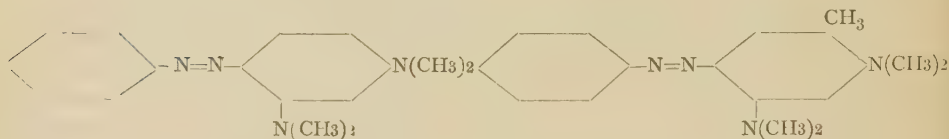
Le corps a été entièrement décomposé, ce qui n'a rien d'anormal comme il dérive de l'azyline typique (voir diméthylanilineazyline) et que les azylines sont décomposées par les acides en perdant les éléments de l'ammoniaque.

J'ai dû par conséquent renoncer à préparer la diméthylaniline de cette façon.

Chrysoïdines tetraméthylées.

Je mentionnerai encore finalement deux corps qui, sans faire directement partie de la série de substances que j'ai étudiées, s'y rattachent d'assez près.

Ce sont :



*Benzolazotétraméthylmétaphénylène-
diamine*

que j'appellerai par la suite

Phénylènechrysoïdine,

*Benzolazotétraméthylmétatoluy-
lènediamine*

que j'appellerai par la suite

Toluylènechrysoïdine.

Ces corps s'obtiennent très facilement d'après le mode de formation général des chrysoïdines, c.-à-d. en faisant réagir le chlorure de diazobenzol sur de la diméthylmétaphénylène — resp. toluylènediamine.

Les deux corps cristallisent en belles aiguilles rouges, la phénylènechrysoïdine fond à 91—92°, la toluylènechrysoïdine à 58,5—59°.

Cette dernière est extrêmement soluble dans la plupart des dissolvants : l'alcool, la benzine, la ligroïne etc. et ne cristallise généralement pas par le refroidissement, mais peu à peu seulement par l'évaporation du dissolvant ; l'autre est moins soluble que celle-ci et cristallise facilement par le refroidissement.

Les deux chrysoïdines se dissolvent en rouge dans les acides concentrés, quand on dilue les solutions, elles deviennent brunes.

Les chrysoïdines tetraméthylées ont des propriétés tinctoriales remarquables qui les distinguent avantageusement des chrysoïdines non méthylées, car les tons obtenus au moyen de ces colorants sont plus beaux et plus riches que ceux obtenus au moyen de la chrysoïdine ordinaire.

Elles teignent la laine et la soie en des tons oranges beaucoup plus purs, plus vifs et plus rouges que ceux obtenus au moyen de la chrysoïdine ordinaire.

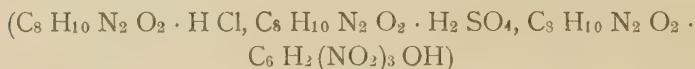
La phénylènechrysoïdine surtout donne un bel orange très rouge, sensiblement plus riche que celui obtenu avec la toluylènechrysoïdine.

Sur coton mordancé en tannin, elles donnent des tons chaudron très agréables, ici c'est la toluylènechrysoïdine qui est préférable, car la nuance plus rouge de la phénylènechrysoïdine est moins vive, et ce colorant salit le blanc.

RÉSUMÉ.

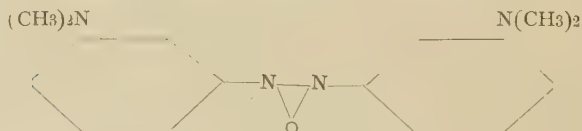
Voici, brièvement résumés, les résultats de mon étude sur l'action modérée de réducteurs faibles sur les nitrodiméthylanilines.

La **métanitrodiméthylaniline**, dont j'ai en passant étudié les sels :



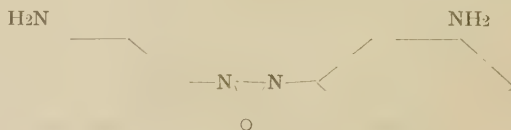
donne un mélange de *métaazoxy-* et de *métaazodiméthylaniline* quand on la réduit par la *potasse alcoolique*, par l'*amalgame de sodium* ou par la *poudre de zinc et l'alcali en solution alcoolique*; quand on la traite par un *excès* d'un de ces derniers agents réducteurs on obtient de la *métahydrazodiméthylaniline*.

La métaazoxydiméthylaniline



se forme quantitativement quand on traite de la métanitrodiméthylaniline par du méthylate de sodium en solution extrêmement concentrée. Cristaux orangés fusibles à 88—89°.

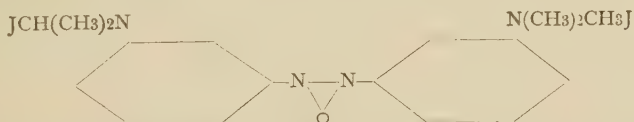
En chauffant le bromhydrate de la métaazoxyaniline



fusible à 150°, — obtenue par réduction de la métanitriline, par de la poudre de zinc et de l'alcali en solution aqueuse, — avec la quantité théorique d'alcool méthylique on obtient également de la métaazoxydiméthylaniline.

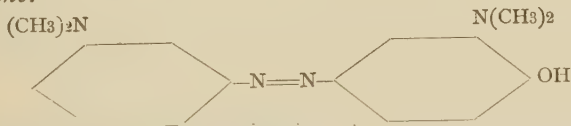
$C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl$, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2H_2SO_4$, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2C_2H_2O_4$, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_{16}H_{20}N_4O \cdot H_4FeCy_6$. —

En traitant la métaazoxyaniline d'un côté, la métaazoxydiméthylaniline de l'autre par un excès de jodure de méthyle, on obtient un seul et même *jodométhylate*,

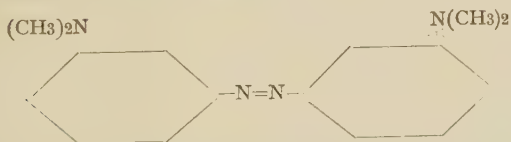


qui, traité par de l'oxyde d'argent, donne une base ammonium qui se décompose très facilement en alcool méthylique et en métaazoxydiméthylaniline.

Quand on chauffe de la métaazoxydiméthylaniline avec 10 fois son poids d'acide sulfurique à 100% pendant trois heures à 110°, elle se transpose entièrement en *oxyazodiméthylaniline*.



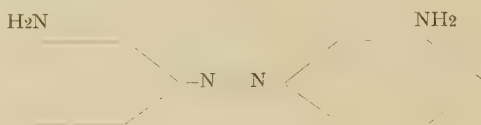
La métaazodiméthylaniline



se prépare le mieux en exposant à l'air une solution alcoolique chaude de métahydrazodiméthylaniline, l'oxydation se fait rapidement et quantitativement. Aiguilles rouges fusibles à 118°.

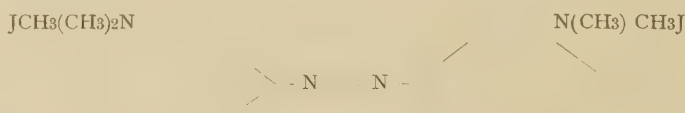
$C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl - 2H_2O$, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2H_2SO_4 - 2H_2O$, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2C_2H_2O_4$, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$, $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Quand on essaie de méthyler la *métaazoaniline*



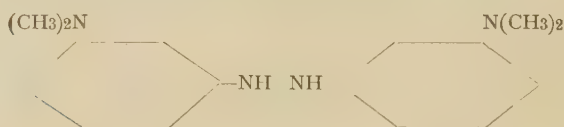
obtenue par réduction énergique de la métaazoxyaniline, — on obtient une induline soluble dans l'eau, de quelque façon que l'on procède.

La métaazodiméthylaniline donne par méthylation un *jodomthylate*,



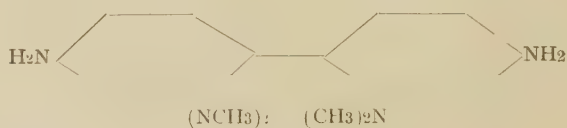
a base ammonium correspondante est encore plus instable que celle du dérivé azoxy.

La métahydrazodiméthylaniline

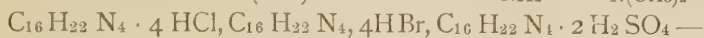
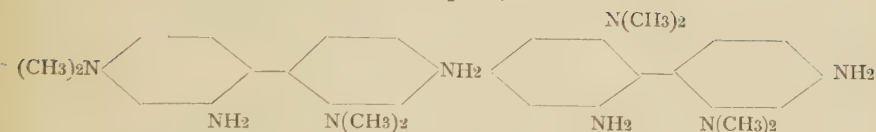


se prépare en traitant la métanitrodiméthylaniline par un excès de poudre de zinc et de l'alcali en solution alcoolique ou en traitant la métaazodiméthylaniline par de l'amalgame de sodium en excès. Aiguilles blanches fusibles à 99°—100°.

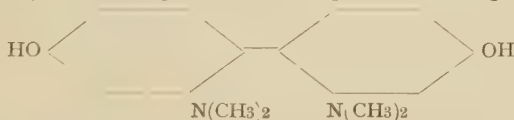
Quand on traite la métahydrazodiméthylaniline par un acide minéral ou que l'on réduit la métaazodiméthylaniline par de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient une *tetra-mthylthylamidobenzidine*, fusible à 165,5°—166°.



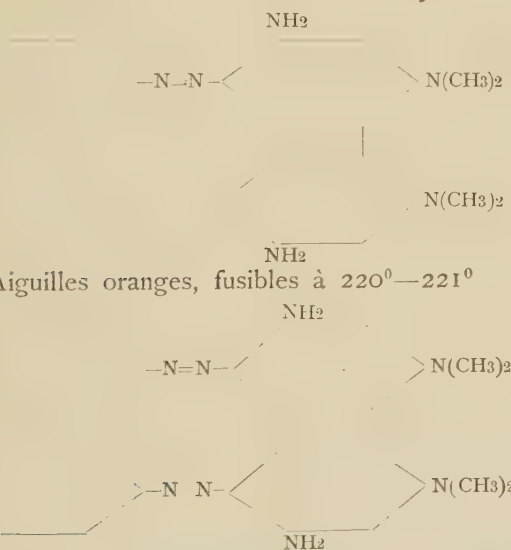
à côté de *tetraméthylamidodiphénylines*



Je n'ai pas réussi à diazoter cette base; à froid il se forme toujours un brun de Bismark; quand on fait tomber du nitrite de sodium goutte à goutte dans une solution bouillante très acide du sulfate de la base, on obtient un corps qui, d'après ses propriétés paraît être le *phénol correspondant*.



Par copulation de la base avec une, resp. deux molécules de chlorure de diazobenzol on obtient des *chrysoïdines*

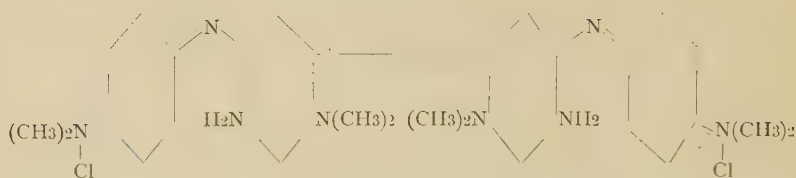


Aiguilles oranges, fusibles à 220^0-221^0

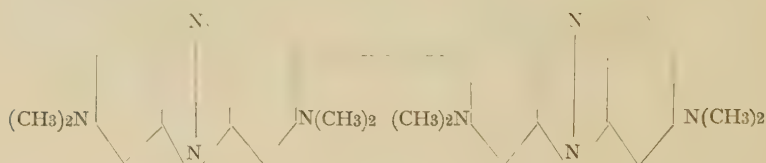
Aiguilles rouges; $C_{28}H_{32}N_8, 4HCl \cdot PtCl_4$.

Les *diphénylines* donnent des colorants analogues, mais plus intenses.

Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline donne avec la base à froid une *indamine*



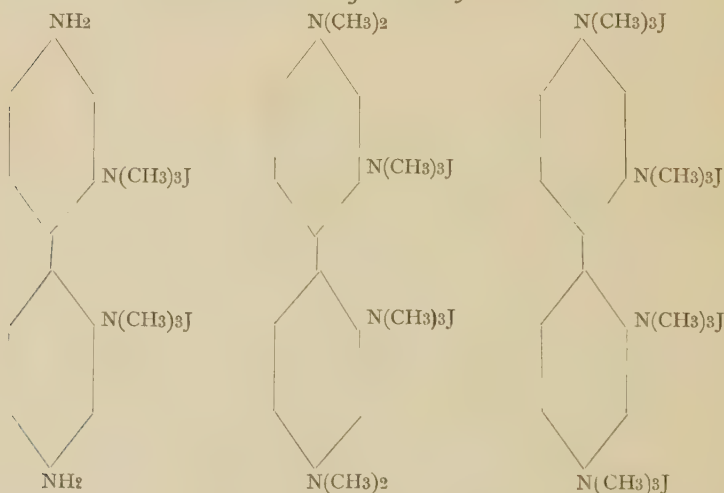
qui se transforme en une *azine*



violette teignant le coton substantivement quand on en chauffe la solution au bouillon.

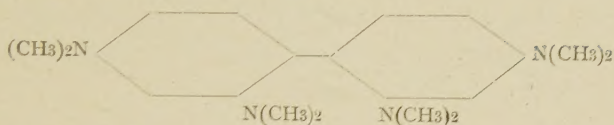
Les diphénylines donnent dans les mêmes conditions un *colorant bleu* ne teignant pas le coton non mordancé.

En méthylant la tétraméthyldiamidobenzidine, on obtient selon les conditions l'un des *jodométhylates* suivants :



Les bases ammonium correspondant à ces jodométhylates sont très stables, elles ne peuvent par conséquent pas servir

à préparer l'*octométhylldiamidobenzidine*.



On peut obtenir de petites quantités de cette base en chauffant le bromhydrate de tétraméthylldiamidobenzidine avec la quantité théorique d'alcool méthylique.

Des essais entrepris pour *acétyle* la base et pour la *condenser avec du tétraméthylldiamidobenzhydrol* n'ont pas abouti à des résultats positifs.

La métaazoxy-, la métaazo- et la métahydrazodiméthylaniline se copulent avec des dérivés diazoïques en donnant des *colorants bruns*.

Lors d'un essai entrepris dans ce sens, j'eus l'occasion de vérifier les données de *Knoevenagel* (Ber. XXIII (1890) 2998) sur la préparation du sulfate du diazobenzol sec.

J'ai pu constater que, quand on travaille d'après les indications de *Knoevenagel*, le sulfate d'aniline n'est jamais complètement diazoté.

Le rendement en sulfate de diazobenzol varie de 36,5 à 78% du rendement théorique entre les limites de température de $+5^{\circ}$ à $+30^{\circ}$; dans ces limites il est d'autant plus considérable que la température à laquelle on travaille est moins basse.

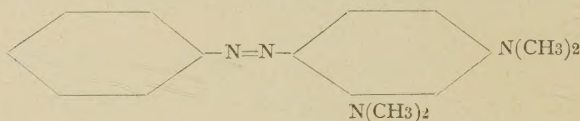
La **paranitrodiméthylaniline** n'est attaquée que fort difficilement par les réducteurs faibles à cause de sa faible solubilité dans l'alcool; il n'est pas possible de limiter la réduction comme j'ai pu le faire pour la métanitrodiméthylaniline; on obtient toujours des mélanges de *paraazoxy-* et de *paraazodiméthylaniline* à côté de *diméthylparaphénylènediamine*.

La *paraazodiméthylaniline* ainsi préparée et celle obtenue par *O. Fischer et Wacker* (Ber. XXI (1888) 2612) sont identiques avec la *diméthylanilineazyline*.

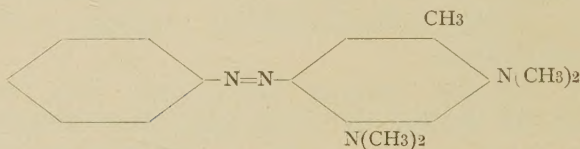
En copulant une molécule de chlorure de paradiazoacétanilide avec une molécule de diméthylaniline, on obtient l'*acétyleparaamidobenzolazodiméthylaniline*, fusible à 217° , décrite précédemment par *Meldola* (Soc. 45, 47).

Je n'ai pas réussi à désacétyler ce corps, car quand on le chauffe avec de l'acide, il se décompose entièrement, comme les azylines; quand on le chauffe avec de l'alcali, il est simplement purifié et fond à 224° à $224,5^{\circ}$.

Restent à mentionner deux **chrysoïdines tetraméthylées**.



Aiguilles rouges fondant à 91° — 92° .



Aiguilles rouges fondant à $58,5^{\circ}$ — 59° .

Les chrysoïdines ont été obtenues d'après le procédé habituel; elles se distinguent des chrysoïdines ordinaires par leur propriétés tinctoriales.

